

【事例】表示に赤色 40 号の記載がある輸入菓子から異なる着色料が検出された事例について

丹羽祥一 加藤由訓 小淵和通 大島裕之 山田昌彦 関慎太郎

はじめに

日本で食品への使用が許可されている酸性タール色素は、現在 12 種類あり、「赤色 40 号」もその一つである。食品中のこれらの酸性タール色素の試験は、TLC 板を用いた薄層クロマトグラフィーを行うことが一般的であり、当センターでもシリカゲル薄層板やオクタデシルシリル化シリカゲル（以下「ODS」という。）薄層板を用いてスポットの目視による定性試験を行っている。2021 年 11 月、食品表示欄に「赤色 40 号」の記載がある輸入菓子の試験において、当該着色料とは明らかに異なる着色料のスポットが検出される事例があり、実際に含有している着色料の推察を行ったので、ここに報告する。

経緯

2021 年 11 月 4 日、県内で収去された輸入菓子について、11 種類の指定外着色料（アズルビン、キノリンイエロー、パテントブルーV、ブリリアントブラック BN、ファストレッド E、ポンソー6R、オレンジ RN、ポンソー3R、ポンソーSX、ポンソーR、エオシン）の試験で、ODS 薄層板を用いて薄層クロマトグラフィーを行ったところ、検出されたスポットは、色調及び Rf 値から上記指定外着色料に該当しなかった。また、食品表示欄にある「赤色 40 号」とも Rf 値が異なっていた。スポットに 365 nm の紫外線をあてると橙色の蛍光を発したことから、キサnten系色素、または、日本語で記載された表示欄にはなく、現地の言語で表示欄外に記載のあった色素（E120：コチニール由来の天然色素）である可能性が疑われた^{2,3)}。後日、標準品を所持していたキサnten系色素（赤色 3 号 (R3)、赤色 104 号 (R104)、赤色 106 号 (R106)）及びコチニール色素と、検体との比較を行った。

調査方法

1 試薬及び標準品

硫酸ナトリウム（無水）については関東化学社製の残留農薬試験用・PCB 試験用を使用した。アンモニア水、酢酸については関東化学社製の特級品を使用した。エタノール、メタノール、アセトニトリルについては関東化学社製の HPLC 用を使用した。エタノール・アンモニア混液はアンモニア水 1 mL に水を加えて 28 mL とした液にエタノール 28 mL を混和し作成した。

分離用カラムについては富士フィルム和光純薬社製のポリアミド C-100 を使用した。

標準品の赤色 3 号、赤色 104 号、赤色 106 号については東京化成工業社製の食品着色料検査用対照試液 A セットを、コチニール色素については、富士フィルム和光純薬社製のものを使用した。

2 試料

県内の小売店から収去された輸入菓子

3 試料液の調製

試料を約 10 g 採取し、20 mL の水を加え水浴上で 30 分間約 80℃で加温した。放冷後、この液を遠心分離して固形物を除き、水層をとった。検液に酢酸（3→50）を加えて酸性とした後、分離用カラムに静かに流し込み、液を流出させた後、カラムを酢酸（1→100）で洗液がほとんど無色になるまで洗い、酢酸液は捨てた。カラムは更に水 20 mL を流して洗った後、エタノール・アンモニア混液を加え、溶出してくる着色液を集め、酢酸（3→50）で中和した後、水浴上で濃縮乾固した。残留物に 50v/v%エタノール 1 mL を加えて溶かし、試料液とした。

4 展開条件

薄層板はメルク社製の ODS 薄層板（TLC ガラスプレート RP-18 F_{254s}）を使用した。展開

溶媒はメタノール・アセトニトリル・5w/v%硫酸ナトリウム混液（3:3:10）を使用し、展開距離が約 10 cm となるように展開した。

5 紫外線照射

紫外線照射機はアズワン株式会社製の Handy UV Lamp SLUV-6 254/365 nm を使用した。スポットに 365 nm の紫外線を照射し蛍光の有無を確認した。

結果

ODS 板による輸入菓子とキサントフェン系色素（R3、R104、R106）との比較及びコチニール色素との比較を図 1 に示した。キサントフェン系色素との比較では、輸入菓子の Rf 値が 0.59 であるのに対し、R3、R104、R106 の Rf 値はそれぞれ、0.00、0.00、0.06 であった。コチニール色素との比較では、輸入菓子の Rf 値が 0.75 であるのに対し、コチニール色素の Rf 値は 0.71 であった。コチニール色素と輸入菓子のスポットに 365 nm の紫外線を照射したところ、橙色の蛍光を発した。

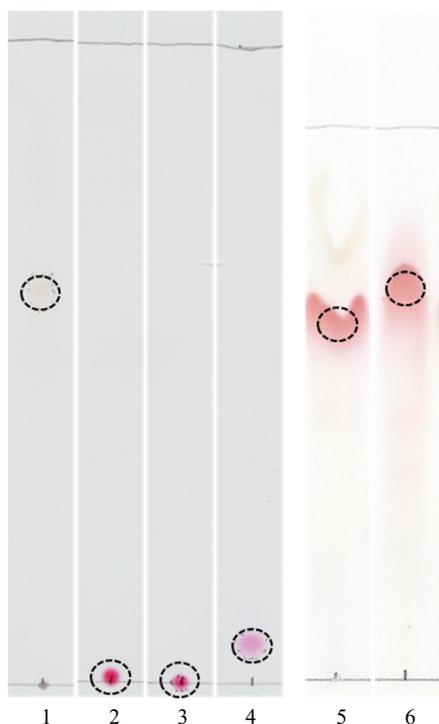


図 1 各検体の ODS 板によるクロマトグラム
1, 5: 輸入菓子 2: R3 3: R104 4: R106
6: コチニール.

考察とまとめ

11 種類の指定外着色料及び食品表示に記載のある赤色 40 号とは異なるスポットが検出された輸入菓子について、追加で 3 種類のキサントフェン系色素（R3、R104、R106）及びコチニール色素との比較を行った。キサントフェン系色素の Rf 値は輸入菓子のスポットの Rf 値とは大きく異なっていたが、コチニール色素の Rf 値は輸入菓子と近い値を示した。また、コチニール色素と輸入菓子のスポットに 365 nm の紫外線を照射したところ、共に橙色の蛍光を発した。これらのことから、輸入菓子から検出されたスポットは、コチニール色素に由来するものであることが強く推察された。輸入食品については、日本語で記載された食品表示欄と、現地の言語で記載された表示欄外の記載内容が異なっている事例が散見され、今回もその一例であった。輸入食品の検査において、不明のスポットが検出された場合に、表示欄外の記載を確認することの有用性が示唆された。

文献

- 1) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針 食品添加物編 2003、169-199、社団法人 日本食品衛生協会、東京、2003.
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2010、370-396、金原出版株式会社、東京、2010.
- 3) 広門雅子、木村圭介、鈴木敬子、貞升友紀、勝木康隆、安田和男、西島基弘：TLCによる加工食品中のアカネ色素、コチニール色素、ラック色素、ベニバナ黄色素及びベニバナ赤色素の定性法、食品衛生学雑誌、**40**、(6)、488-493、1999.