

「粗製海水塩化マグネシウム」の分析調査結果について

1. 経緯

平成 19 年 3 月 30 日に「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件」（平成 19 年厚生労働省告示第 73 号）により、食品、添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）が改正され、既存添加物「粗製海水塩化マグネシウム」（以下「にがり」という。）について、新たに成分規格が設定された。なお、その際には平成 20 年 3 月 31 日までに製造され、加工され、又は輸入される添加物については、なお従前の例によることのできる旨の経過措置が規定された。

当該規格においては、にがりの主成分である塩化マグネシウムの含有量を「塩化マグネシウムとして 12.0%～30.0%を含む。」と設定していたところ、平成 20 年 3 月 19 日の衆議院内閣委員会の質疑において当該規格には問題があるとの指摘を受けたこと及び関係業界からの要望等を踏まえ、経過措置期間¹を延長するとともに、にがりの規格を見直すこととした。

その後、平成 20 年 11 月 25 日、同年 12 月 22 日及び平成 21 年 6 月 24 日開催の添加物部会にて成分規格の見直しについて検討が行われ、規格改正案がとりまとめられるとともに、本規格改正案が実態に即したものとなっているかどうかについて調査を実施し、その結果を踏まえたうえで最終的な規格改正案を決定することとされた。

今般、国立医薬品・食品衛生研究所において関係業界から提供された 23 製品について分析調査を実施した結果がとりまとめられたことから、その結果を報告するものである。

2. 分析結果

分析調査の結果、改正規格案に適合しなかった項目及び検討を要する事項は次のとおり

1) 性状（色） 規格案：無～淡黄色

23 検体のうち、13 検体については無色、9 検体については淡黄色であり、規格範囲内と判断した。なお、黄褐色であった 1 検体は規格範囲外と判断した。

2) 性状（形状） 規格案：液体

23 検体のうち、11 検体に結晶様物質が認められた。このうち、4 検体については、50℃の水浴上で 6 時間加温（ガラス容器に入った 1 検体については、さらに 70℃2 時間加温）しても、完全には溶解しなかったが、沈殿物はわずかであり、上澄液を用いても、試験に影響ないものと考えられた。加温した試料については、温度低下により、再度析出する可能性があるため、試験まで 40℃の恒温器に保管し、上澄液を試験に使用することとした。

¹新たににがりの規格を見直すことを前提として、平成 20 年 4 月 1 日に一部改正告示の前文ただし書中「平成二十年三月三十一日」に「（粗製海水塩化マグネシウムにあっては、厚生労働大臣が定める日）」を加え、上記の経過措置の期間を延長している。

3) 純度試験（亜鉛） 規格案：Znとして70 μ g/g以下

試験法（濁度試験法）に従い、検液にフェロシアン化カリウム溶液を加えた結果、2検体が白濁し、そのうちの1検体は比色液より白濁しており、規格範囲外と判断したが、原子吸光度法により亜鉛を測定した結果は、10 μ g/g未満（回収率103.5%）となり、規格以内であった。このことから、濁度試験法では、他の物質の影響で試験溶液が白濁して規格案を満たさない結果となる可能性が示唆された。

4) 純度試験（カルシウム） 規格案：Caとして4.0%以下

5) 純度試験（ヒ素） 規格案：Asとして4.0 μ g/g以下

6) 定量 規格案：マグネシウム濃度2~8.5%

4) から6) の試験については、23検体のうち、22検体は規格範囲内であった。

規格に適合しなかった1検体は、市販されていない試作品の製品であることから、特に規格値の見直しは必要ないと判断した。

7) 純度試験（ナトリウム） 規格案：Naとして6.5%以下

8) 純度試験（カリウム） 規格案：Kとして6.0%以下

ナトリウム及びカリウムについては、原子吸光度法により、得られた吸光度と標準液より得た検量線より検液中の被検物質の濃度を求め、そこから計算して被検物質量を求めている。改正規格案では、検液及び標準液の調製には水を用いることとしているが、水で調整した場合、検量線の直線性が得られなかった。

3. 分析結果を踏まえた成分規格修正（案）

分析結果を踏まえ、別添のとおり成分規格（案）を修正することとする。概要は以下のとおり。

1) 性状（色）

1検体のみ色が黄褐色であり、改正規格案（無～淡黄色）を満たさなかった。本検体は、日本古来の製法である「流下式」により製造された「粗製海水塩化マグネシウム」であり、製法に用いている竹材（よしずや竹枝）から植物成分が混入し、それを濃縮した結果、製品が着色し、性状（色）を満たさなかったと考えられる。なお、「流下式」により製造された「粗製海水塩化マグネシウム」は、既存添加物名簿が作成される以前より流通実態があることから、それらの製品の販売を引き続き可能とするには、性状（色）を「無～黄褐色」に変更する必要がある。

ただし、性状（色）を変更したことにより、不純物を含む製品が流通することを防止する必要がある。農薬等の化学物質、カドミウムなどの重金属や放射性物質により汚染された海水が原料として利用されたり、海水の濃縮工程に用いる施設・設備が化学物質等により汚染されるのを防止するため、採取する地点及びその周辺海域や、施設/設備の衛生確

保に努めるよう通知をもって自治体等を通じ事業者に対し周知を図ることとする。

また、藻塩にがりについては、既存添加物名簿の作成当時において、豆腐の凝固用として流通しておらず、製法も通常の粗製海水塩化マグネシウム（にがり）と異なる（藻を加えて濃縮する）ものであり、性状（色）の拡大により、本品に含まれることのないよう、定義「本品は、海水から塩化カリウム及び塩化ナトリウム又は塩化ナトリウムを分離して得られた、マグネシウム塩を主成分とするものである。」に該当しないものであることを明らかにしておくべきである。

2) 性状（形状）

「粗製海水塩化マグネシウム」は海水を濃縮して塩を析出分離することにより製造されるが、濃縮の程度が製品によって異なるため、製品によっては高濃度の塩を含むことがあり、気温の低い冬場等においては、製品中の塩が過飽和となり結晶様物質が析出することがある。よって、製品中に析出物が認められる場合があることを記載する。

3) 成分規格試験用試料

上記2) のとおり、結晶様物質を含むことがあるため、成分規格試験のための前処理法（析出物の溶解）を記載する。

4) 亜鉛

改正規格案で設定されている濁度試験法は、試料液と亜鉛標準液の濁度を比較することにより判定する方法である。今回の分析の結果、本試験法で適合しなかった1検体について、原子吸光光度法により亜鉛を測定したところ規格値の範囲内であった。これらのことから、濁度試験法では、他の物質の影響で試験溶液が白濁して規格案を満たさない結果となる可能性が示唆された。よって、亜鉛の測定法については「原子吸光光度法」を用いることとする。

5) ナトリウム及びカリウム

試験法を再検討した結果、標準液の調製を水ではなく1%塩酸を用いることにより検量線の直線性が得られた。よって、ナトリウム及びカリウムの測定法については標準液の調製に水ではなく1%塩酸を用いることとする。

4. 今後の対応（案）

成分規格の改正に向けて、食品安全委員会への食品健康影響評価の依頼等必要な手続きを進める。

(別添)

○成分規格（修正案）（抜粋）（見え消し）

性状 本品は、無～黄褐淡黄色の液体で、苦味がある。析出物を含むことがある。

確認試験 本品に析出物を認める場合には、50℃で6時間加温し、振り混ぜた後、40℃とする。この液の上澄液を試験に用いる。

(1) 略

(2) 略

純度試験 本品に析出物を認める場合には、確認試験と同様の処理を行い、上澄液を試験に用いる。

(1) 硫酸塩 (以下 略)

(2) 臭化物 (以下 略)

(3) 亜鉛 Znとして70 μg/g以下

本品 0.54.0g を量り、水を加えて40mlとし、試料液とする。試料液30mlを量り、酢酸5滴及びフェロシアン化カリウム溶液(1→20)2mlを加えて振り混ぜ、10分間放置するとき、その液の濁度は、亜鉛標準液14mlを量り、試料液10ml及び水を加えて30mlとし、酢酸5滴及びフェロシアン化カリウム溶液(1→20)2mlを加えて振り混ぜ、10分間放置した液の濁度以下である。塩酸(1→2)10mlを加えて、時計皿で覆い、10分間煮沸し、冷後、水で50mlに定容し、試料液とする。試料液5mlに、クエン酸水素ニアンモニウム溶液(1→2)10mlを加える。チモールブルー試液を指示薬として、アンモニア水で弱アルカリ性とする。冷後、この液を200mlの分液漏斗に移し、容器を水で洗い、洗液を分液漏斗に合わせ、約100mlとする。ピロリジンジチオカルバミン酸アンモニウム溶液(3→100)5mlを加えて5分間放置し、酢酸ブチル10mlを加えて5分間振とうした後、放置する。酢酸ブチル層をとり、これを検液とする。

別に、亜鉛標準液7mlを正確に量り、試験液と同様に操作し、比較液とする。検液及び比較液につき、次の操作条件でフレイム方式の原子吸光光度法により試験を行うとき、検液の吸光度は比較液の吸光度以下である。

操作条件

光源ランプ 亜鉛中空陰極ランプ

分析線波長 213.9nm

支燃性ガス 空気

可燃性ガス アセチレン

(4) 鉛 (以下 略)

(5) カルシウム (以下 略)

(6) ナトリウム Naとして6.5%以下

本品 1.0g を量り、1%塩酸水を加えて溶かし、1,000mlとする。この液 10ml を量り、1%塩酸水を加えて 200ml とし、検液とする。別に塩化ナトリウムを 130℃で 2 時間乾燥した後、その 4.1322.542g を正確に量り、1%塩酸水を加えて溶かし、正確に 1,000ml と

する。この液 2ml を正確に量り、1%塩酸水を加えて正確に 1,000ml とし、比較液とする。検液及び比較液につき、次の操作条件でフレイム方式の原子吸光光度法により試験を行うとき、検液の吸光度は比較液の吸光度以下である。

操作条件

光源ランプ ナトリウム中空陰極ランプ

分析線波長 589.0nm

支燃性ガス 空気

可燃性ガス アセチレン

(7) カリウム Kとして6.0%以下

純度試験(6)の検液を用いて、試験を行う。別に塩化カリウムを 105℃で 2 時間乾燥した後、その 1.907g を正確に量り、1%塩酸水を加えて溶かして正確に 1,000ml とする。この液 3ml の適量を正確に量り、1%塩酸水を加えて正確に 1,000ml とし、比較液とする。検液及び比較液につき、次の操作条件でフレイム方式の原子吸光光度法により試験を行うとき、検液の吸光度は比較液の吸光度以下である。

操作条件

光源ランプ カリウム中空陰極ランプ

分析線波長 766.5nm

支燃性ガス 空気

可燃性ガス アセチレン

(8) ヒ素 (以下 略)

定量法 本品に析出物を認める場合には、確認試験と同様の処理を行い、上澄液を試験に用いる。

(以下 略)