

食品分析における分析精度に関する研究

後藤優治 ・ 櫛野智也 ・ 安部良樹 ・ 松田みゆき ・ 松田貴志 ・ 鶴岡克彦 ・
佐野一成 ・ 高木喜保 ・ 山本展久
食品産業担当

Study on analytical accuracy in food analysis

Yuji GOTO ・ Tomoya KUSHINO ・ Yoshiki ABE ・ Miyuki MATSUDA ・ Takashi MATSUDA ・ Katsuhiko TURUOKA ・
Kazunari SANO ・ Kiho TAKAKI ・ Nobuhisa YAMAMOTO
Food Industry Section

要 旨

しょうゆをサンプルとして、たんぱく質の定量を複数名で実施し、そのばらつきを検討した。各人とも併行試験を実施したが、ばらつきの大きい試験者も認められた。測定の実績値では、ほとんどのものが満足できる値となった。また、測定に用いたしょうゆサンプルは他の測定機関での分析結果も得られていることから、測定値を比較したところ、各人の測定結果は他機関と比較しても満足できる結果となっていた。

一方、ばらつきの評価としては、秤量方法によるもの、滴定終点の判定によるもの、それぞれ傾向が認められたが、ばらつきの大きさの評価には至らなかった。

分析結果の妥当性については、他機関との比較や試験者間の比較により満足していることが確認できたが、分析精度の評価のためには、滴定、秤量などそれぞれの要素を検証する必要がある、今後の検討課題である。

1. はじめに

食品表示法の改正により、すべての加工食品に対して栄養成分表示が義務化され、各企業では成分分析や表示変更の対応が急務となっている。また、センターでは通常の業務として、分析の実施や表示の指導などに取り組んでいる。

食品表示は法律に基づき、各種の解説書や講習などで確認でき、分析方法は公定法や手順書、解説書などがあり参考とすることができる。しかしながら、実際の食品分析では、手分析（各人が秤量、分解、呈色確認）によるものがほとんどであり、分析値がばらつくことが予想される。ばらつきの要因としては、各個人の手技やノウハウによるところが大きく、経験による慣れや、外部機関との精度確認試験での手技の確認が、ばらつきを小さくするには役立っている。

これまで当センターでは、分析精度の向上や手技の向上のために、外部機関との精度確認試験を行ったことはあるものの、センター内での分析精度を評価したことはない。そのため、センター内で分析精度を評価することにより、各人の分析手法の見直しや分析精度、分析値の信頼性の向上が期待できる。

さらに、センターとの分析値を比較することにより、

各企業での分析精度の評価、精度管理の方法について相談、指導の指標や資料となることが期待できる。

本研究では、しょうゆの分析方法を例としてセンター職員における分析精度の検討を行ったので報告する。

2. 方 法

2.1 試験材料

本試験では、しょうゆ（令和元年度 しょうゆ分析技能試験 供与サンプル）を用いた。

しょうゆ分析技能試験は、一般財団法人日本醤油技術センターが、しょうゆの JAS 規格の検査を行う第三者機関、A システム認定工場、燃焼法分析機器メーカーの分析担当者に統一サンプルを提供し、格付のための検査に用いている分析方法により分析を依頼し、データ解析を行うことにより、しょうゆの JAS 規格精度の信頼性を高めるために行う試験である。

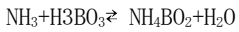
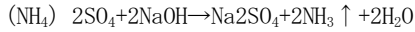
2.2 たんぱく質の定量

たんぱく質の定量はケルダール法によって実施した。ケルダール法は、試料に含まれる窒素の量を求める分析方法である。たんぱく質を含む試料に濃硫酸を加えて加熱すると、分解と同時に酸化還元反応がおこり、たんぱく質などに含まれる窒素はアンモニアに変わり硫酸アン

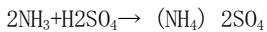
モニウムとして分解液中に残り、同時に炭水化物、脂質などの分解に由来する亜硫酸ガス、二酸化炭素、一酸化炭素なども発生する。



この分解液に、過剰量の濃水酸化ナトリウム溶液を加え水蒸気蒸留するとアンモニアが遊離する。このアンモニアを冷却し、ホウ酸溶液に回収する。



回収したアンモニアを 0.1 規定の硫酸で滴定する。



滴定値から、たんぱく質量を計算により、算出する。

2.2.1 秤量

サンプル 1mL をホールピペット (VP) またはマイクロピペット (MP) にて採取した。

2.2.2 ケルダール分解

分解促進剤、濃硫酸約 12mL を加え、分解液が透明になるまで加熱した。

2.2.3 蒸留

濃水酸化ナトリウム溶液を加え水蒸気蒸留し、溜液をホウ酸水溶液に回収した。

2.2.4 滴定

0.1 規定の硫酸で滴定し、滴定値をもとめた。

2.2.5 たんぱく質量の算出方法

たんぱく質量 (g/100g)

$$= \text{換算係数} \times \text{滴定量 (mL)} \times \text{規定値} \times 0.14$$

換算係数 : 5.71

3. 結果および考察

しょうゆのたんぱく質量を 8 名により実施した。併行試験数は 2 回または 3 回とし、秤量方法は、ホールピペットまたはマイクロピペットを用いた。

試験者、秤量方法、滴定値、たんぱく質量定量結果を Table 1 に示した。また、各試験者のたんぱく質量定量結果および滴定値を、それぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示した。さらに、たんぱく質量定量結果の度数分布を Fig. 3 に示した。各人の測定値を見ると、D, E の試験者でばらつきが大きく、そのほかの試験者ではばらつきが小さい結果であった。また、各人の測定平均値は D を除いて、1.57 ~ 1.62 g/100g の間であった。

センター内職員の測定平均値は、1.59 g/100g となり、すべての試験者の平均値は 1SD の範囲に収まっていた。また、すべての測定値でもみると、2 つの測定値が 1SD の範囲から外れ、1 つの測定値が 2SD から外れた。

Table 1 試験者、秤量方法、滴定値、たんぱく質量定量結果

試験者	秤量方法	滴定値	factor	たんぱく質量 (g/100g)	
				測定値	(2SD)
A	MP	11.19	1.029	1.61	1.62 (0.027)
A	MP	11.14	1.029	1.60	
A	MP	11.32	1.029	1.63	
B	MP	11.15	1.029	1.61	1.60 (0.022)
B	MP	11.20	1.029	1.61	
B	MP	11.05	1.029	1.59	
C	MP	11.28	1.023	1.62	1.61 (0.011)
C	MP	11.20	1.023	1.60	
C	MP	11.24	1.023	1.61	
D	MP	11.47	1.023	1.64	1.54 (0.406)
D	MP	9.12	1.023	1.31	
D	MP	11.67	1.023	1.67	
E	VP	11.25	1.023	1.61	1.58 (0.101)
E	VP	10.75	1.023	1.54	
F	VP	10.97	1.023	1.57	1.57 (0.006)
F	VP	11.00	1.023	1.58	
G	MP	11.14	1.023	1.60	1.60 (0.022)
G	MP	11.25	1.023	1.61	
H	MP	11.14	1.023	1.60	1.60 (0.022)
H	MP	11.25	1.023	1.61	

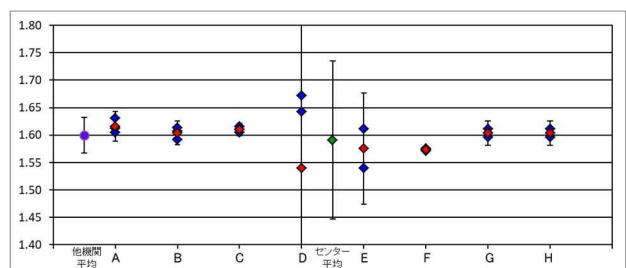
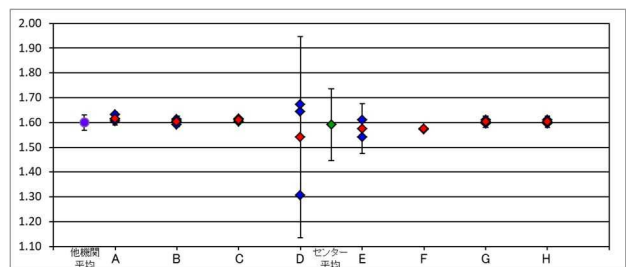


Fig. 1 各試験者のたんぱく質量定量結果

また、他機関の測定値は平均値 1.60g/100g (2SD=0.032) でありセンター平均値は 1SD の範囲に収まっており、試験者ごとの平均値では名を除き 1SD 内に 1SD 名を除き 2SD 内に収まっていた。さらに、すべての測定値では、6 つの測定値が 1SD から外れ、3 つの測定値が 2SD から外れていた。一方、たんぱく質の定量値は、計算により算出されるため、滴定値でのばらつきを確認したところ、ばらつきは生じたものの、結果についてはたんぱく質の定量結果と同

等であった。

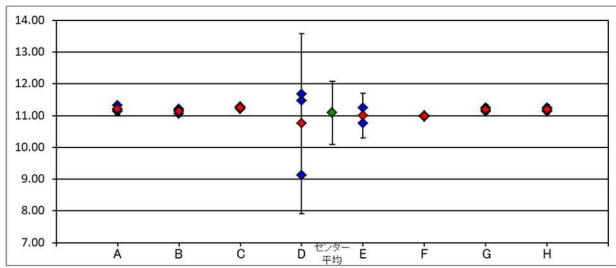


Fig. 2 各試験者の滴定値

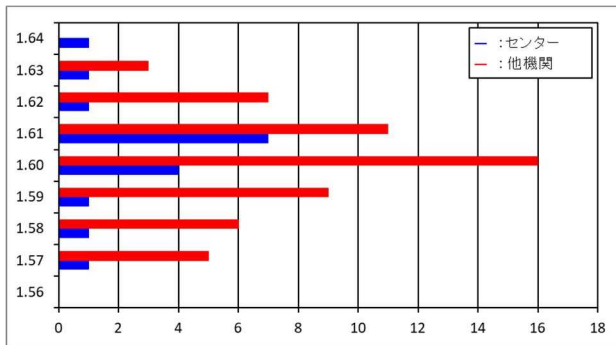


Fig. 3 たんばく質量定量結果の度数分布

さらに、たんばく質の定量値の度数分布について、センターと他機関の結果を比較したところ、中央値については1.61と1.60で異なるものの同等の結果であった。センターでの測定値が少ないため、センター測定値の分布には偏りがあった。

4. まとめ

センターのたんばく質定量の結果については、想定していたよりもばらつきは小さく、精度の良い分析が出来ていることが確認できた。この結果は他機関の測定値と比較しても満足できる結果であった。

しかしながら、各試験者においては、ばらつきの大きい試験者や外れ値の生じた試験者があることも確認できた。これらの試験者は手技の確認や、分析回数、併行試験数を増やすことで、外れ値を推定することや、ばらつきを小さくすることが可能であると思われる。

通常は、OJTにより他の試験者と測定結果を比較することで手技の確認や精度の比較ができるが、経験者においてはばらつきの評価は容易ではない。そこで、今回のように、センター内で共通サンプルを測定することによる、精度評価も分析値の精度管理として有効であると思われる。

さらに、本試験における試験者E、Fは秤量方法が異なる。この試験者においては、他の試験者と比較してやや低い平均値となっている。この結果が、秤量方法による

ものか検証する必要がある。

5. 今後の方向性

今後は、秤量方法の検証や他の試験法におけるばらつきの評価を行い精度管理の方法や試験精度の向上の検討を行う。