

技術論文

マカロニ製品の灰分測定法に関する室間共同試験による妥当性確認

箱田 晃子^{®1}, 井伊 悠介¹, 鈴木 忠直^{1,2}, 安井 明美²

日本農林規格 (JAS) で規定されるマカロニ製品の灰分測定法に関する室間共同試験を灰化時間を検討した上で行った。9 試験所に 5 種類のマカロニ製品を材料として非明示 2 反復で送り、共同試験を行った。各試験所は試料を 550°C のマッフルで 6 時間灰化することにより、灰分を求めた。共同試験において得られた併行相対標準偏差 (RSD_r %) は 1.4% 以下であり、室間再現相対標準偏差 (RSD_R %) は 2.3% 以下であった。また、試験室間共同試験データから求めた室間再現相対標準偏差と predicted RSD_R の比である HorRat values ($RSD_R/\text{predicted } RSD_R$) は 0.12 から 0.56 であった。これらの結果から、マカロニ製品の灰分測定法の妥当性を確認した。

1 緒 言

日本の食生活の欧米化に伴い、スパゲティ、マカロニなどのマカロニ製品の消費量が年々増加し、1980 年では 12.5 万トンであった消費量が 1999 年には 24 万トンとほぼ 2 倍にまで増加した¹⁾。このようなマカロニ製品の消費拡大に伴い、多種多様なマカロニ製品が流通し、それとともに品質のよい製品が求められるようになった。そこで、一定の品質が保証されたマカロニ製品に対してつけられている日本農林規格 (マカロニ類 JAS 規格)²⁾³⁾ は、消費者がマカロニ製品を選択するための重要な指標となってきた。JAS 規格ではマカロニ類の製法を、デュラム小麦に水を加え、練り混ぜ、成形機より押し出した後切断して熟成乾燥したものと規定している。またその品質を、灰分の割合 0.90% 以下かつ粗タンパク質の割合 11.0% 以上と規定している。この灰分の測定法を現行の JAS 規格では、「試料約 5 g を量り取り、550°C から 600°C までの電気マッフル炉中で灰化したときの残量を灰分とする」と定めている。

現在、国際的に通用する上記の灰分測定のような規格の基準値を測定する方法は、妥当性が確認された方法を採用することが一般的である^{4)~8)}。ここで言う妥当性が確認された方法とは、測定法について操作手順、使用装置の性能、試薬等を定めることにより、ある一定の範囲内で精度が得られる方法であることを確認した上で、複数の試験室が同一の測定法を用いて同一試料を測定したときの測定値のばらつきを、併行精度や室間再現精度などを用いて統

計的に評価したものである。このような統計上の数値的な結果を得るための共同試験は、国際食品規格委員会 (コーデックス委員会) が分析法選定のガイドライン⁹⁾ に採用している IUPAC 等の国際機関が合意した共同試験プロトコル¹⁰⁾ (IUPAC の共同試験プロトコル) によって、必要なマテリアル (材料) 数や試験室数、結果の取り扱い方などが定められている。日本がコーデックス委員会に提案した即席めん類の規格の水分と酸価の測定法は、(独)農林水産消費技術センターが、この IUPAC の共同試験プロトコルに基づいて行った共同試験の結果⁷⁾⁸⁾、採用されている。日本でも、このように妥当性が確認された規格測定法を取り入れることは、今後、輸出入などを通じた国際的な取引において必要となることが十分予測される。しかし、上記に記載した現行の規格に記載している方法は、妥当性についての確認が十分になされているとは言い難く、また、灰分測定結果に大きく影響を与える灰化時間も定まっていないのが現状である。

そこで本研究では、現行の JAS 規格の測定法にある灰化について、より短時間で測定可能かつ再現性のある方法の確立のために初めに灰化時間を検討した上で、更に使用装置などを含めた詳細な測定法を定め、次にその方法を IUPAC の共同試験プロトコル¹⁰⁾ を用いた共同試験を行うことにより、妥当性を確認した。

2 実 験

2.1 機器・器具及び試薬等

2.1.1 条件検討用 マカロニ製品を均質細分化するためにブレンダー (SIBATA PERSONAL MILL SCM-40A)、及びふるい (目の開きが 850 及び 500 μm のもの) を用いた。予備灰化に使用する電熱器としてケルダール法用の出力可変式分解台 (Kj6EC スギヤマゲン) を用いた。電気マ

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: 330-9731 埼玉県さいたま市中央区新都心 2-1

² 独立行政法人農林・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所: 305-8642 茨城県つくば市観音台 2-1-12

マッフル炉として熱電対温度計付きの $550 \pm 10^\circ\text{C}$ に設定できるもの (YAMATO FP-310) を用いた。磁器るつぼとして、JIS R 1301 に規定される B 型、呼び容量 30 mL, 50 mL のものを用いた。電子天びんとして小数第 4 位 (0.0001 g) まで測定できるもの (メトラートレド製 AX504) を用いた。デシケーターとしてあらかじめ 150°C で乾燥させたシリカゲル (JIS Z 0701 に規定される A 型又は同等以上のもの) を入れたコック付きの上口もしくは横口のものを用いた。試験には、蒸留法もしくはイオン交換法によって精製した水又は逆浸透法、蒸留法、イオン交換法などを組み合わせた方法によって精製した水として GS-200 型自動蒸留装置 (Advantec 製) で製造した蒸留水を用いた。

2.1.2 共同試験用 共同試験用としては 2.1.1 で記したものと同一性能を持つものとした。

2.2 試料調製

2.2.1 条件検討用 市販のマカロニ製品を購入し、均質細分化するためブレンダーで粉碎後、3.2 により得られた結果から、目の開きが $850 \mu\text{m}$ と $500 \mu\text{m}$ のふるいでふるい、 $850 \mu\text{m}$ のふるいを通り、 $500 \mu\text{m}$ のふるいの目の上に残ったマカロニを条件検討用の試料とした。

2.2.2 共同試験用 JAS 規格の測定法として、異なる灰分を持つ市販のマカロニ製品を測定することが必要となる。そこで、IUPAC の共同試験プロトコル¹⁰⁾ に従い基準値である灰分 0.90% 付近を含む灰分の異なる 5 種類のマテリアル (材料) (灰分 0.7% 前後, 0.8% 前後, 0.9% 前後, 1.0% 前後, 1.0% 以上) を調製した。調製方法は 2.2.1 に示すとおり行った。0.9% 前後, 1.0% 前後のものは上記 0.7% 前後のものと同粒粉のマカロニから調製した灰分 1.0% 以上のものを混合した後に同様のふるい操作を行うことにより調製した。

2.3 灰化時間の検討

試料を灰化させて重量を測定し、更にこの試料を再度 1 時間ずつ灰化して重量を測定することを繰り返すことにより、試料を完全に灰化するのに必要な時間を検討した。2.2.1 で調製した検討用試料 5 g を量り取り、灰化時の膨化飛散を防ぐため煙が出なくなるまで予備灰化を行った後、 550°C の電気マッフル炉で 5 時間灰化し測定した。次に数滴の水を加え、未灰化の炭素を露出させた後、再度 1 時間灰化し (合計 6 時間の灰化)、測定した。その後更に 1 時間灰化し (合計 7 時間の灰化)、測定した。

2.4 共同試験用材料調製法の確認

検討用試料としては、2.2.1 で示すように、取り扱いが容易な、目の開きが $850 \mu\text{m}$ のふるいを通過し、 $500 \mu\text{m}$ の上に残るように調製したもの ($850 \sim 500 \mu\text{m}$) を用い

たが、マカロニ類試料調製法として一般的に用いられている AOAC926.06¹¹⁾ では、 $850 \mu\text{m}$ のふるいを全量通るように試料を調製するとなっている ($850 \mu\text{m}$ through)。ここで両方の試料調製法により調製したマカロニの灰分測定値に差異があるかを比較した。

2.5 共同試験用材料の均一性確認試験

2.2.2 で調製した各材料をそれぞれ 6 g ずつアルミ製の遮光性袋に小分けし、密封した後に、各袋に番号を付けた。共同試験で用いる材料の均一性を確認するため、通常用いられている IUPAC 技能試験プロトコル¹²⁾ に従い、各材料の小分けした袋の中から 10 袋をランダムに採取し、採取した各袋から 2 回、3 g ずつ分析試料を採取し、各材料につき 20 個の分析試料の灰分をランダムに測定した。

2.6 共同試験に用いた灰分の測定法

2.3 の試験で得られ、3.1 に示した結果から灰分測定のための灰化時間は 6 時間でよいとしたが、各試験室の予備灰化の状況、電気マッフル炉などの装置の違いから生じる試験結果のばらつきが予測されることから、共同試験時には 6 時間灰化した後測定し、その時点での灰の状態を記録し、その後灰化を繰り返して恒量を求めるとした。以下に共同試験に用いた灰分測定法を示す。

2.6.1 磁器るつぼの恒量 ① 磁器るつぼに由来する灰分への影響を除去するため、あらかじめ磁器るつぼを必要個数電気マッフル炉に入れ、 550°C に昇温し、 550°C になった後 1 時間加熱する。

② 電気マッフル炉内の温度が約 200°C に下がった後、磁器るつぼをデシケーターに移し替え、1 時間放冷し、重量を小数第 4 位まで^{ひょう}秤量する。

③ ①, ② の操作を、前回の測定結果との秤量値の差が 0.0005 g 以下となるまで繰り返し、磁器るつぼの重量の恒量をとる。

2.6.2 試料の灰化 ① 2.6.1 で恒量となった磁器るつぼに分析試料 5 g を量り取り、その重量を小数第 4 位まで測定する。

② 電熱器上で徐々に温度を上げながら、炭化し煙が出なくなるまで予備灰化する。

③ 予備灰化した分析試料入り磁器るつぼを電気マッフル炉内に入れ、 550°C に昇温し、 550°C になった後、6 時間灰化する。

④ 電気マッフル炉内の温度が約 200°C に下がった後、磁器るつぼをデシケーターに移し替え、1 時間放冷し、重量を小数第 4 位まで測定する。このときの灰の状態を記録する。

⑤ 未灰化の炭素を露出させるため、磁器るつぼ内の灰に水を数滴穏やかに加え、電熱器で水分を蒸発させ、磁器

Table 1 Variance of ash (%) in macaroni products (850 ~ 500 μm) measured by heating at 550°C in muffle furnace

Heating time/h	5	6	7
	0.7897	0.7839	0.7742
	0.7862	0.7781	0.7760
	0.7836	0.7754	0.7714
	0.7780	0.7721	0.7701
	0.7908	0.7764	0.7785
	0.7936	0.7707	0.7745
Mean	0.7870	0.7761	0.7741
SD	0.0056	0.0047	0.0030
RSD, %	0.72	0.61	0.39

Significant difference between 5 hours and 6 hours by paired t-test: $p = 0.01$: Significant difference between 6 hours and 7 hours by paired t-test: $p = 0.36$

るつぼと灰を乾燥させる。

⑥ 再び, 磁器るつぼを電気マuffle炉に入れ, 550°C に昇温し, 550°C になった後, 1時間灰化する。

⑦ 電気マuffle炉内の温度が約 200°C に下がった後, 磁器るつぼをデシケーターに移し替え, 1時間放冷し, 重量を小数第 4 位まで測定する。

⑧ ⑥, ⑦ の操作を恒量 (前回の測定結果との秤量値の差が 0.0005 g 以下) になるまで繰り返す。

分析試料の灰分は以下の方法によって求めた。

$$\text{灰分}(\%) = 100 \times (W_2 - W_0) / W_1$$

ここで, W_0 : 恒量となった磁器るつぼの重量 (g), W_1 : 量り取った分析試料の重量 (g), W_2 : 灰化後の灰を含めた磁器るつぼ重量 (g)。なお, 灰分は小数第 4 位を四捨五入し, 小数第 3 位まで求めた。

2.7 共同試験の参加試験室

(財)日本穀物検定協会神戸分析センター, (独)農林水産消費技術センター (現在 農林水産消費安全技術センター) (本部, 小樽センター, 仙台センター, 横浜センター, 名古屋センター, 神戸センター, 岡山センター, 門司センター) の計 9 試験室が参加した。

2.8 共同試験の方法

2.7 の各試験室には 3.3 に示した均一性が確認された 5 材料を非明示で 2 回測定させるために計 10 点の分析用試料と, 分析用試料の取り扱い, 2.6 に定めた測定法及び結果の取り扱いを定めた実施要領を配付した。具体的には分析用試料は試験開始まで常温で保存し, 各分析用試料当たり 1 回の測定を実施し, 6 時間灰化後測定した重量及び灰分, 恒量となるまで測定した重量及び灰分, 6 時間灰化時

Table 2 Variance of ash (%) for heating 6 hours in macaroni products with different sample size (850 μm through, 850 ~ 500 μm)

	850 μm through	850 ~ 500 μm
Mean	0.8136	0.8161
n	5	6
SD	0.0069	0.0030
RSD, %	0.85	0.37

Significant difference by Student's t-test: $p = 0.49$

の試料の状態を事務局に報告することとした。

3 結果と考察

3.1 灰化時間の検討

Table 1 に灰化時間の検討を行った結果を示す。5 時間と 6 時間の灰分, 6 時間と 7 時間の灰分を 1 対の標本による t 検定を用いて比較した。その結果, p 値 (両側確率) はそれぞれ 0.01, 0.36 となり, 有意水準 5% で 6 時間と 7 時間の灰分に差がないことから灰化には 6 時間が必要であることが分かった。

3.2 共同試験用材料調製法の確認

2.4 で共同試験用材料調製法を各調製方法について 6 時間灰化を行って確認した結果を Table 2 に示す。その結果, p 値 (両側確率) は 0.49 となり有意水準 5% で調製法による有意差がないことから共同試験には取り扱いの容易な 850 μm のふるいを通過し 500 μm の上に残るように調製したものを材料とすることにした。

3.3 共同試験用材料の均一性試験

2.5 の均一性試験の結果を Table 3 に示す。IUPAC 技能試験プロトコル¹²⁾に従い, 結果を解析した。すべての材料で S_{sam}^2 は IUPAC 技能試験プロトコル¹²⁾の判定基準値よりも小さくなり, 共同試験に必要とされる均一性が確認されたため, 2.5 で小分けした試料を共同試験用の材料とした。

3.4 共同試験における各参加試験室の測定値及び外れ値検定について

Table 4 に示した 9 参加試験室の測定値について, IUPAC 共同試験プロトコル¹⁰⁾に基づいて外れ値検定を行った。6 時間灰化し, 未灰化の部分があった場合は, 再度, 水を加えて灰化し, 恒量となったときの灰分を検定した。なお, 未灰化の部分があった場合というのは, 6 時間灰化後の灰の様子について未灰化のものが残っていた, もしくは灰化不十分と報告した場合とした。材料 4 に対するシングルグラブス検定で試験室 3 が外れ値となったため, 後の統計処理から除いた。

Table 3 Homogeneity test of ash (%) in macaroni products for interlaboratory study

	material 1		material 2		material 3		material 4		material 5	
1	0.7269	0.7239	0.7929	0.7855	0.8903	0.8847	1.0062	1.0221	1.7636	1.7746
2	0.7455	0.7358	0.7852	0.7918	0.8983	0.8752	0.9919	1.0138	1.7533	1.7642
3	0.7370	0.7428	0.7876	0.7915	0.8960	0.8989	0.9858	1.0009	1.7640	1.7832
4	0.7451	0.7362	0.7833	0.8110	0.8543	0.8721	0.9945	0.9845	1.7835	1.7826
5	0.7467	0.7490	0.8020	0.7961	0.8982	0.8914	1.0020	1.0060	1.7661	1.7588
6	0.7425	0.7512	0.7796	0.7990	0.9036	0.9116	0.9954	1.0088	1.7517	1.7423
7	0.7245	0.7280	0.7812	0.7911	0.9058	0.9337	0.9808	0.9919	1.7772	1.7899
8	0.7393	0.7417	0.7754	0.7868	0.9087	0.9269	0.9677	0.9966	1.7617	1.7557
9	0.7536	0.7472	0.8005	0.7974	0.9102	0.9159	0.9641	0.9984	1.7639	1.7605
10	0.7219	0.7349	0.8090	0.7871	0.9030	0.8907	1.0059	1.0144	1.7340 ^{a)}	1.7902 ^{a)}
Mean	0.74		0.79		0.90		1.00		1.77	
n	20		20		20		20		18	
S _r	0.0051		0.010		0.011		0.013		0.0073	
RSD _r , %	0.69		1.27		1.2		1.3		0.41	
S ² _{an}	2.6 × 10 ⁻⁵		1.0 × 10 ⁻⁴		1.1 × 10 ⁻⁴		1.7 × 10 ⁻⁴		5.3 × 10 ⁻⁵	
S ² _{sam}	6.9 × 10 ⁻⁵		0		2.4 × 10 ⁻⁴		5.0 × 10 ⁻⁵		1.2 × 10 ⁻⁴	
σ ² _{all}	9.6 × 10 ⁻⁴		9.7 × 10 ⁻⁵		1.3 × 10 ⁻³		1.4 × 10 ⁻⁴		3.8 × 10 ⁻⁴	
critical value	1.9 × 10 ⁻⁴		2.8 × 10 ⁻⁴		3.4 × 10 ⁻⁴		4.4 × 10 ⁻⁴		7.7 × 10 ⁻⁴	

S²_{an}: analytical variance; S²_{sam}: between-sample variance; σ²_{all}: allowable between-sample variance; S²_{sam}: < critical value means the sample is homogeneity; a) Excluded from homogeneity test on basis of Cochran test (99%)

Table 4 Ash (%) in macaroni products that the residue is not ashed completely for 6 hours measured by heating to obtain constant weight and ash (%) of macaroni products that the residue is ashed completely for 6 hours measured by heating 6 hours

Laboratory	material 1		material 2		material 3		material 4		material 5	
1 ^{b)}	0.730	0.733	0.774	0.773	0.895	0.885	1.003	1.000	1.762	1.763
2 ^{b)}	0.721	0.723	0.786	0.756	0.866	0.897	1.005	0.987	1.782	1.754
3	0.741	0.746	0.794 ^{a)}	0.777 ^{a)}	0.882 ^{a)}	0.888 ^{a)}	1.047 ^{SG}	1.038 ^{SG}	1.780	1.769 ^{a)}
4	0.738	0.745	0.811	0.790	0.891	0.892	1.007	0.994	1.767	1.767
5	0.770	0.774	0.810	0.819	0.915	0.900 ^{a)}	1.007 ^{a)}	0.997 ^{a)}	1.762 ^{a)}	1.776 ^{a)}
6	0.724	0.734	0.768	0.768	0.862 ^{a)}	0.886	1.000 ^{a)}	0.980 ^{a)}	1.765	1.769
7	0.733 ^{a)}	0.738 ^{a)}	0.771 ^{a)}	0.765 ^{a)}	0.888 ^{a)}	0.873 ^{a)}	0.980 ^{a)}	0.997 ^{a)}	1.779	1.780
8 ^{b)}	0.757	0.746	0.781	0.765	0.895	0.901	0.989	1.001	1.772	1.776
9	0.740	0.736	0.769	0.773	0.884	0.893	1.021	1.004	1.767	1.762

SG: Single Grabbs outlier; a) Ash (%) of macaroni products measured by heating to obtain constant weight because the residue is not ashed completely for 6 hours; b) These laboratories used 30 mL ashing dish. Laboratories without b) mark used 50 mL ashing dish.

3.5 共同試験による併行精度及び室間再現精度について

外れ値を除いた、各試験所の報告値より求めた併行精度及び室間再現精度等を、Table 5に示す。共同試験に用いた材料の灰分の平均値は0.740~1.770%であった。併行相対標準偏差(RSD_r,%)は0.46~1.4%、室間再現相対標準偏差(RSD_R,%)は0.46~2.3%であった。今回得られた基準値付近の材料3についての室間再現標準偏差は0.013%であるので、小数第2位の測定値には基準値付近の0.9%では0.01%の誤差が含まれる可能性がある。そのため灰分が現在ある基準の小数第2位までの0.90%以下ではなく、小数第1位までの0.9%以下という基準であれば測定可能となることが分かった。また、国際的な食品規格であるコーデックス規格の測定法では、室間再現相対

標準偏差(RSD_R,%)とこれまでの共同試験から算出されたHorwitz式で求めたpredicted RSD_Rの比であるHorRat value¹³⁾は2以下⁹⁾であることが求められているが、今回の試験で得られたHorRat valueは0.12~0.56となり2以下でありこの基準をみたした。これらの結果より灰分0.740~1.770%の範囲の今回共同試験で用いた灰分測定法の妥当性が確認された。

また、一般的に灰分はある一定の温度で恒量となるまで灰化するという測定方法^{14)~16)}が多いため、今回共同試験で用いた方法と差異があるかを確認した。共同試験時の各試験室の報告から、6時間灰化時の状態が未灰化であるかどうかにかかわらず、恒量となるまで灰化を続けたときの灰分と、Table 4に示す今回得られた6時間灰化し、未灰

Table 5 Interlaboratory study results for determination of ash (%) in macaroni products by heating for 6 hours and reheating to obtain constant weight if the residue is not ashed completely

Material	No. of labs ^{a)}	Mean, %	S _t	S _R	r ^{b)}	R ^{c)}	RSD _r , %	RSD _R , %	predicted RSD _R , % ^{d)}	HorRat value ^{e)}
1	9(0)	0.740	0.0046	0.015	0.013	0.042	0.62	2.0	4.2	0.48
2	9(0)	0.780	0.011	0.018	0.030	0.051	1.4	2.3	4.2	0.56
3	9(0)	0.888	0.011	0.013	0.032	0.036	1.3	1.4	4.1	0.35
4	8(1)	0.998	0.010	0.011	0.029	0.030	1.0	1.1	4.0	0.27
5	9(0)	1.770	0.0081	0.0081	0.023	0.023	0.46	0.46	3.7	0.12

a) Retained after outlier laboratories removed, and number of outlier laboratories in parentheses ; b) $r = 2.8 \times S_t$; c) $R = 2.8 \times S_R$; d) predicted $RSD_R = 2 \times (\text{mean}/100)^{-0.1505}$; e) HorRat value = $RSD_R/\text{predicted } RSD_R$

Table 6 Comparison of ash by heating for 6 hours and heating to obtain constant weight

Material	No. of labs ^{a)}	Mean ash $\pm S_R$, %			t-test <i>p</i> -value	predicted S _R , % ^{d)}	mean S _R , % ^{e)}
		6 hours ^{b)}	Constant weight ^{c)}	Difference 6 hours - constant weight			
1	9(0)	0.740 \pm 0.015	0.732 \pm 0.009	0.008	5.6×10^{-3}	0.031	0.030
2	9(0)	0.780 \pm 0.018	0.771 \pm 0.011	0.010	4.6×10^{-3}	0.032	0.032
3	9(0)	0.888 \pm 0.013	0.881 \pm 0.009	0.008	6.7×10^{-4}	0.036	0.035
4	8(1)	0.998 \pm 0.011	0.994 \pm 0.010	0.005	2.4×10^{-2}	0.040	0.042
5	9(0)	1.770 \pm 0.0081	1.759 \pm 0.011	0.011	2.6×10^{-5}	0.065	0.064

a) Retained after outlier laboratories removed, and number of outlier laboratories in parentheses ; b) ash (%) in macaroni products by heating for 6 h and reheating to obtain constant weight if the residue is not ashed completely ; c) ash (%) by heating to obtain constant weight ; d) predicted $S_R = 2 \times (\text{mean by constant weight}/100)^{0.8495}$; e) mean $S_R(\%) = \text{predicted } S_R \times [(1/n_{6 \text{ hours}}) + (1/n_{\text{constant weight}})]^{0.5} \times t(n_{6 \text{ hours}} + n_{\text{constant weight}} - 2, 0.05)$

化の部分があった場合のみ、再度、水を加えて灰化し、恒量としたときの灰分とを比較した。その結果を Table 6 に示した。t 検定を用いて比較すると、*p* 値は 2.4×10^{-2} から 2.6×10^{-5} の範囲となり、有意水準 5% で恒量となるまで灰化を続けたときの灰分が小さかった。しかし、未灰化の部分があった場合のみ恒量となるまで求めた灰分とすべて恒量まで求めたときの灰分の差は平均で 0.005 ~ 0.011% であり、この差は、恒量となるまで求めた灰分より Horwitz 式で予測される再現標準偏差 (predicted S_R) から求めた平均値の室間再現許容差の範囲内であった。この結果から、通常灰分は恒量となるまで測定する方法が多いが、JAS 規格の測定法としては短時間で再現性がある測定法が求められるため、すべて恒量となるまで灰化を続ける必要はなく、6 時間灰化を行った後、未灰化であった場合は水を加え未灰化の部分を露出させた後、恒量まで灰化を行う方法が JAS 規格の測定法として適切と考えた。

4 ま と め

マカロニ製品の灰分測定法の妥当性を共同試験により灰分 0.740 ~ 1.770% の範囲で確認した。今回行った共同試験による妥当性確認は、日本で従来公定法と呼ばれ使用されていた方法に、共同試験を行うことにより精度を求めていく新しい試みの一つである。今後このような規制に用いられる規格の基準値測定法については、共同試験を行って

精度を求め、その結果を考慮しながら使用することが必要になると考える。

本研究は農林水産省の委託である、平成 18 年度 JAS 規格等検査・分析手法妥当性確認事業の一環として行いました。当事業の分析手法検討委員会の委員である国立大学法人信州大学農学部応用生命科学科後藤哲久教授、(独)農業・食品産業技術総合研究機構食品総合研究所食品分析研究領域品質情報解析ユニット主任研究員内藤成弘博士、(財)日本食品分析センターテクニカルサービス部 JAS 審査課長齋藤紀子氏、(財)日本冷凍食品検査協会試験事業本部試験技術部上席専門役森曜子氏、(財)日本穀物検定協会連絡調整(研究所担当)グループ長川瀬高明氏、昭和産業(株)生産センター糖質技術部長弥武経也氏に感謝します。また、共同試験に参加していただいた(財)日本穀物検定協会神戸分析センター、(独)農林水産消費技術センター小樽センター、仙台センター、横浜センター、名古屋センター、神戸センター、岡山センター、門司センター、本部規格検査課の担当者の皆様に感謝します。

文 献

- 1) 社団法人日本パスタ協会: “日本の消費量の推移”, available from <http://www.pasta.or.jp/content/dictionary/index.html>, (accessed 2007-12-04).
- 2) 農告第 2633 号 (昭和 48 年 12 月 26 日制定), (農林省).
- 3) 農水告 733 号 (平成 15 年 5 月 6 日最終改正), (農林水産省).
- 4) Alinorm 07/30/23 Appendix III, Codex Alimentarius Commission.
- 5) 斉藤 勲, 上野英二, 大島晴美, 松本 浩, 佐々木久美子, 米谷民雄: 食品衛生学雑誌, **47**, 173 (2006).
- 6) S. Nozawa, A. Hakoda, K. Sakaida, T. Suzuki, A. Yasui: *Anal. Sci.*, **21**, 1129 (2005).

- 7) A. Hakoda, K. Kasama, K. Sakaida, T. Suzuki, A. Yasui : *J. AOAC Int.*, **89**, 1585 (2006).
- 8) A. Hakoda, K. Sakaida, T. Suzuki, A. Yasui : *J. AOAC Int.*, **89**, 1341 (2006).
- 9) Codex Alimentarius : "Recommendations for a checklist of information required to evaluate methods of analysis submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol. 13, p. 129 (1994).
- 10) W. Horwitz : *Pure Appl. Chem.*, **67**, 331 (1995).
- 11) Method 926.06, Macaroni Products Preparation of Samples, Official Methods of Analysis 17th Ed. (2000).
- 12) M. Thompson, S. L. R. Ellison, R. Wood : *Pure Appl. Chem.*, **78**, 145 (2006).
- 13) J. T. Peeler, W. Horwitz, R. Albert, : *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **72**, 784 (1989).
- 14) Method 923.03, Ash of Flour, Official Methods of Analysis 17th Ed. (2000).
- 15) 財団法人日本食品分析センター編集 : "分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説", 灰分, p. 86 (2001), (中央法規).
- 16) 厚生労働省監修 : "食品衛生検査指針理化学編", 灰分, p. 67 (2005), (社団法人日本食品衛生協会).

Method Validation for Determination of Ash in Macaroni Products by Interlaboratory Study

Akiko HAKODA¹, Yusuke Ii¹, Tadanao SUZUKI^{1,2} and Akemi YASUI²

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, 2-1, Shintoshin, Chuo-ku, Saitama-shi, Saitama 330-9731

² National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization, 2-1-12, Kannondai, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-8642

(Received 6 December 2007, Accepted 10 March 2008)

An interlaboratory study was performed to evaluate a method for determination of ash in macaroni products, based on the Japanese Agricultural Standard (JAS), by heating for 6 hours at 550°C in a muffle furnace. Nine laboratories participated, and analyzed five test materials as blind duplicates. A statistical treatment revealed that the repeatability (RSD_r) of ash measurements was less than 1.4%, and the reproducibility (RSD_R) of those of ash was less than 2.3%. The HorRat values ($RSD_R/\text{predicted } RSD_R$) were 0.12 to 0.56. This method was shown to have acceptable precision by the present study.

Keywords : interlaboratory study ; ash ; macaroni products ; JAS.