

マーケットバスケット方式による食品中の保存料の一日摂取量調査

古賀梓美・小嶋慎太郎・内山亜喜子

福岡市保健環境研究所保健科学部門

Study of Daily Intake of Preservatives by Market Basket Method

Azumi KOGA , Shintaro KOJIMA and Akiko UCHIYAMA

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

マーケットバスケット方式を用いて市民が1日に摂取するソルビン酸, パラオキシ安息香酸エステル類及び安息香酸の総量を求めた. 調査試料として, 国民栄養調査を参考に福岡市内の販売店で加工食品 327 品目を購入し, 8 つの食品群に分類した. それらを食品群毎に混合し, 水蒸気蒸留法もしくは溶媒抽出法で抽出処理を行った後, HPLC で測定した. その結果, ソルビン酸が 2, 4, 7 群から, 安息香酸が 1, 3, 5 群から検出され, パラオキシ安息香酸エステル類は全群から検出されなかった. 測定結果および喫食量から算出した成人一人あたりの一日摂取量は, ソルビン酸が 12.12mg, 安息香酸が 1.25mg であり, 一日許容摂取量の 0.50~0.97%といずれも安全性に問題ない量であった.

Key Words : マーケットバスケット方式 market basket method, 一日摂取量 daily intake, 保存料 preservative, ソルビン酸 sorbic acid, パラオキシ安息香酸エステル類 *p*-hydroxy benzoic acid esters, 安息香酸 benzoic acid

1 はじめに

食品添加物は最大使用量や使用対象食品が個々に定められており, 食品からの摂取によってヒトの健康に影響を与える可能性はほとんどないと考えられている. しかし, よりいっそうの安全性を確保するためには, 日常生活においてどの程度の食品添加物を摂取しているかを把握する必要がある. そこで, 日本人が一日に摂取する食品添加物の量を調査するため, 昭和 57 年から国立衛生試験所を中心としてマーケットバスケット方式を用いた調査が開始された¹⁾. 平成 14 度からは, 国立医薬品食品衛生研究所および全国 6 地方衛生研究所によって継続して実施されている.

そこで本所でも, 福岡市民の「食の安全・安心」を確保するため, マーケットバスケット方式を用いて市民が食事から摂取する保存料の総量を算定したので報告する. なお, 調査対象は天然に存在しない保存料であるソルビ

ン酸, パラオキシ安息香酸エステル類及び天然にも存在する保存料である安息香酸とした.

2 試験方法

2.1 試料の調製

平成 13-15 年度国民栄養調査結果を参考に, 平成 20 年 2 月に福岡市内の販売店から購入した加工食品 327 品目を, 8 つの食品群に分類した. それらの食品は均質化した後, 各食品の喫食量の比に従って群毎に採取し, 1, 8 群はそのまま, 2~7 群は等量の水を加えてミキサーで混合した. 各食品群の分類, 製品数および一日喫食量を表 1 に示す.

また, 四方田らの報告²⁾を参考に, マーケットバスケット方式に加えて, 当該保存料表示のある食品を個別に分析し, その値から摂取量を求め, 両者を比較することとした. よって, 当該保存料表示のある食品については,

個々の食品を均質化し、個別分析用の試料とした。

表1 食品群の分類および一日喫食量

群番号	食品分類	食品数	購入品目数	喫食量(g)
1群	調味飲料	41	75	511.7
2群	穀類	37	47	107.0
3群	いも類 豆類 種実類	26	28	86.1
4群	魚介類 肉類 卵類	33	51	57.6
5群	油脂類 乳類	21	37	44.5
6群	砂糖類 菓子類	27	49	17.9
7群	果実類 野菜類 海草類	29	33	26.6
8群	特定保健用食品	3	7	3.9
合計		217	327	855.1

2.2 試薬

標準品：ソルビン酸（SOA）

安息香酸（BA）

パラオキシ安息香酸エチル（PHBA-Et）

パラオキシ安息香酸イソプロピル（PHBA-iPr）

パラオキシ安息香酸プロピル（PHBA-Pr）

パラオキシ安息香酸イソブチル（PHBA-iBu）

パラオキシ安息香酸ブチル（PHBA-Bu）

全て和光純薬工業(株)製を用いた。

標準原液：標準品をメタノールで溶解し 10000 µg/mL に調製した。

混合標準溶液：各標準原液を混合しメタノールで 1000 µg/mL に調整した後、適宜蒸留水で希釈した。

その他試薬：特級試薬を使用した。

2.3 装置および測定条件

測定は高速液体クロマトグラフ（Agilent 社製 HP 1100 シリーズ）を用いた。測定条件を表2に示す。

表2 HPLC の測定条件

カラム	GL サイエンス社製 Inertsil Ph (φ2.1mm ×150 mm)			
移動相	移動相 A : 10 mM KH ₂ PO ₄ (pH3.0) 移動相 B : acetonitrile			
グラジエント条件	Time (min) 0 5 15 40 B(%) 15 15 30 30			
ポストタイム	15min			
カラム温度	30 °C			
流速	0.2 mL/min			
検出波長	230 nm (BA) 260nm (SOA 及び PHBA-R)			
注入量	10 µL			

2.4 抽出方法

食品群毎に異なる抽出方法を用いた。なお、操作は全て並行して3回実施した。

2.4.1 水蒸気蒸留法（1, 7, 8 群）

食品衛生検査指針³⁾に準じ、混合試料 20 g（7,8 群は 40g）に水 80mL および食塩 50g を加えて混和し、これに 30%クエン酸 10mL を加えた後水蒸気蒸留に付し、留液を採取して 500mL とした。

2.4.2 水・メタノール抽出-水蒸気蒸留法（2, 3, 4, 6 群）

食品衛生検査指針³⁾に準じ、混合試料 40g に水・メタノール(1:1)混合液 150mL を加えてホモジナイズし、全量を 200mL とした。遠心分離して上清 100mL を分取し食塩 50g を加え、以下 2.4.1 と同様に水蒸気蒸留に付し、留液を採取して 500mL とした。

2.4.3 溶媒抽出法（5 群）

河野らの方法⁴⁾に準じ、混合試料 10g に無水硫酸ナトリウム 50g および抽出溶媒としてアセトニトリル・イソプロパノール・エタノール（2:1:1）混液 70mL を加えてホモジナイズし、遠心分離して有機層を分取した。さらに残渣に抽出溶媒 70mL を加えて同様の操作を2回繰り返し、有機層を合わせた。次に有機層を-20℃で1時間冷却し、すばやくろ紙（5C）でろ過した。ろ液は減圧濃縮したのち、50%メタノールで 50mL に定容し、メンブランフィルター（0.20µm）でろ過した。

2.5 定量

UV 検出器による標準溶液のピーク面積から作成した検量線を用いて、試験溶液中の各保存料の濃度を求めた。

3 結果および考察

3.1 抽出条件の検討

食品からの保存料の抽出には一般的に水蒸気蒸留法が用いられているが、高タンパクおよび高脂質食品の場合、パラオキシ安息香酸エステル類の回収率が悪いということが知られている³⁾。食品衛生検査指針では、これらの食品は水蒸気蒸留に付す前に、あらかじめ水・メタノール（1:1）混合液で抽出することで回収率が向上するとの記載がある。それに準じて、高タンパクおよび高脂質の食品を含む2～6群は水・メタノールで抽出したのち水蒸気蒸留を行ったところ、5群以外は十分な回収率が得られたので本法で分析することとした。一方5群は、溶媒抽出法を用いたところ、十分な回収率が得られたので本法を用いることとした。

3.2 定量下限と検量線の直線性

ソルビン酸は標準溶液 0.01 $\mu\text{g/mL}$ 、パラオキシ安息香酸エステル類および安息香酸は 0.02 $\mu\text{g/mL}$ で $S/N \geq 10$ であったので試験溶液の定量下限とした。また 0.01~1 $\mu\text{g/mL}$ の濃度範囲での各ピーク面積と濃度との相関係数は 0.999 以上と良好な直線性を示した。なおこの定量下限は、検体中の含量としてソルビン酸は 0.5 $\mu\text{g/g}$ 、パラオキシ安息香酸エステル類および安息香酸は 1.0 $\mu\text{g/g}$ に相当する。

3.3 添加回収試験

各食品群に定量下限値の 10 倍もしくは試料由来の含有量の 5~10 倍となるように標準品を添加し、回収実験を行った。いずれも並行して 3 回測定し、その平均値を回収率とした。結果は表 3 に示したとおりであり、回収率は 72.6~106.9%の範囲であった。

表 3 添加回収試験結果 (n=3)

添加物名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
SOA	98.9%	99.0%	100.3%	100.0%	96.9%	97.8%	99.2%	101.3%
BA	98.0%	99.4%	101.1%	106.9%	97.1%	105.7%	95.4%	97.3%
PHBA-								
Et	86.8%	79.9%	72.6%	82.4%	95.6%	79.4%	79.9%	83.4%
iPr	101.1%	94.3%	90.8%	90.9%	93.2%	99.4%	94.8%	98.7%
Pr	98.6%	88.4%	84.0%	85.2%	92.6%	86.2%	85.2%	94.8%
iBu	99.7%	88.7%	79.2%	78.4%	88.2%	81.6%	85.9%	96.7%
Bu	100.0%	85.4%	75.3%	74.2%	87.2%	76.2%	78.7%	96.7%

表 4 食品群中含有量 ($\mu\text{g/g}$) (n=3)

添加物名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
SOA	N. D	8.8	N. D	168.5	N. D	N. D	55.8	N. D
BA	1.5	N. D	1.1	N. D	9.2	N. D	N. D	N. D
PHBA-								
Et	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
iPr	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
Pr	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
iBu	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D
Bu	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D	N. D

表 5 混合試料から求めた一日摂取量 (mg)

添加物名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
SOA	-	0.94	-	9.70	-	-	1.48	-	12.12
BA	0.74	-	0.10	-	0.41	-	-	-	1.25
PHBA-									
Et	-	-	-	-	-	-	-	-	-
iPr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Pr	-	-	-	-	-	-	-	-	-
iBu	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bu	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3.4 摂取量調査結果

3.4.1 混合試料

混合試料の測定結果は表 4 のとおりである。ソルビン酸が 2 群、4 群、7 群から、安息香酸が 1 群、3 群、5 群から検出され、パラオキシ安息香酸エステル類は全ての群から検出されなかった。この測定結果から得られた一日摂取量を表 5 に示す。

3.4.2 個別試料

対象とする保存料の表示があった個別食品は表 6 に示した試料であり、すべての試料から表示にある保存料が検出された。

この分析結果から、喫食量の比に応じて計算上得られた各群の含有量を表 7 に、一日摂取量を表 8 に示す。測定対象の個別食品がなかった食品群は“-”と表示した。

表 6 保存料表示のあった個別食品の測定結果 (n=3)

保存料種類	食品群	食品名	含有量 ($\mu\text{g/g}$)
SOA	2	菓子パン	503.5
	4	さつま揚げ	1431.2
	4	蒸しかまぼこ	1638.6
	7	干し大根 (たくあん漬)	600.3
PHBA-iPr -iBu -Bu			20.3
	1	うすくちしょうゆ	14.3
			13.6
BA	1	サイダー	130.6
	1	サイダー	104.4
	1	炭酸飲料果実色	262.2

表 7 個別食品の測定結果から算出した群別含有量 ($\mu\text{g/g}$)

添加物名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
SOA	—	8.76	—	154.52	—	—	62.62	—
BA	1.09	—	—	—	—	—	—	—
PHBA-								
Et	N.D	—	—	—	—	—	—	—
iPr	0.05	—	—	—	—	—	—	—
Pr	N.D	—	—	—	—	—	—	—
iBu	0.03	—	—	—	—	—	—	—
Bu	0.03	—	—	—	—	—	—	—

表 8 個別食品の測定結果から算出した一日摂取量 (mg)

添加物名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	合計
SOA	—	0.94	—	8.89	—	—	1.66	—	11.49
BA	0.56	—	—	—	—	—	—	—	0.56
PHBA-									
Et	—	—	—	—	—	—	—	—	—
iPr	0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.02
Pr	—	—	—	—	—	—	—	—	—
iBu	0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.02
Bu	0.02	—	—	—	—	—	—	—	0.02

3.4.3 調査結果の比較

混合試料からの測定結果と個別試料の測定結果を比較した。ソルビン酸は混合試料の測定結果のほうが若干高い値となった。この原因としては測定誤差によるもの、キャリアオーバーなどで表示にないソルビン酸が食品中に含まれていた可能性などが考えられる。

パラオキシ安息香酸エステル類は個別食品では 1 群の食品に含まれていたが、混合試料からは全て不検出であった。これは、個別食品から算出した食品群中の含有量が、定量下限値よりはるかに低い値となったためである。

安息香酸の使用表示がある個別食品は 1 群のみであつ

たが、混合試料の測定では 1 群以外に 3 群、5 群からも検出された。また 1 群の値を比較すると、混合試料の測定結果が $1.5\mu\text{g/g}$ で、個別食品からの計算値 $1.1\mu\text{g/g}$ より高かった。これらは、天然由来の安息香酸の寄与によるものと考えられる。これらの結果から、安息香酸の一日摂取量 1.25mg のうち食品添加物由来は 0.56mg であり、半分以上は天然由来と推定される。

3.4.4 ADI との比較

食品添加物の安全性評価のため、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) が食品添加物毎に ADI (一

日許容摂取量)を定めている。ソルビン酸の ADI は 25mg/kg/day であり, ADI から計算した成人(体重 50kg とした場合)一人あたりの一日許容摂取量は 1250mg/day である。今回のマーケットバスケット方式による調査から求めた一日摂取量 12.12mg は一日許容摂取量の 0.97% であった。

安息香酸の ADI は 5mg/kg/day であり, ADI から計算した成人(体重 50kg とした場合)一人あたりの一日許容摂取量は 250mg/day である。今回のマーケットバスケット方式による調査から求めた一日摂取量 1.25mg は一日許容摂取量の 0.50% であった。

一方, パラオキシ安息香酸エステル類の ADI はメチル(国内指定外添加物), エチルの Group ADI が 10mg/kg/day であり, その他 4 種類は ADI が設定されていない。今回のマーケットバスケット方式による調査からはパラオキシ安息香酸類は検出されず, 個別食品から検出されたパラオキシ安息香酸イソプロピル, イソブチル, ブチルは ADI が未設定のため, ADI との比較はできなかった。

4 まとめ

マーケットバスケット方式を用いて市民が食事から摂取する保存料の総量を求めた。成人一人あたりの摂取量はソルビン酸が 12.12mg, 安息香酸が 1.25mg であり, 一日許容摂取量の 0.50~0.97% といずれも安全性に問題はなかった。また, パラオキシ安息香酸エステル類は検出されなかった。

文献

- 1)食品添加物研究会編:あなたが食べている食品添加物ー食品添加物一日摂取量の実態と傾向ー(本編),日本食品添加物協会, 2-5, 2001
- 2)四方田千佳子:マーケットバスケット方式による甘味料及び保存料等の摂取量調査, JAFAN, 24, 299~310, 2005
- 3)厚生労働省監修:食品衛生検査指針ー食品添加物編ー, 日本食品衛生検査協会, 12~24, 2003
- 4)河野美幸, 他:食品中のパラオキシ安息香酸エステル類の分析法, 東京衛研年報, 51, 80~84, 2000