食品添加物一日摂取量調査 パラオキシ安息香酸エステル類(平成19年度)

及びトコフェロール(平成20年度)について

宮川 弘之, 山嶋 裕季子, 田口 信夫, 中島 和雄, 中里 光男, 植松 洋子

Studies of Daily Intake of Food Additives

– p-Hydroxybenzoates (2007) and Tocopherols (2008) –

Hiroyuki MIYAKAWA, Yukiko YAMAJIMA, Nobuo TAGUCHI, Kazuo NAKAJIMA, Mitsuo NAKAZATO and Yoko UEMATSU

食品添加物一日摂取量調查

パラオキシ安息香酸エステル類(平成19年度)

及びトコフェロール(平成20年度)について

宫川弘之*,山嶋裕季子*,田口信夫**,中島和雄*,中里光男**,植松洋子*

マーケットバスケット方式による加工食品中の食品添加物の一日摂取量調査を行った。平成19年度は保存料のパラオキシ安息香酸エステル類,20年度は酸化防止剤のトコフェロールの調査を実施した。各種パラオキシ安息香酸エステル類の一日総摂取量は $0\sim0.036$ mgであったが,今回検出されたパラオキシ安息香酸エステル類には一日摂取許容量(ADI)が定められていないため,これらの値からはADIを指標とした評価はできなかった。一方, α -トコフェロールの一日総摂取量は4.124 mgであり,体重を50 kgとした場合にADIの4.1%であった。総トコフェロールの一日総摂取量は17.192 mgであり,この値を食品添加物であるミックストコフェロールのADIを用いて評価したところADIの17.2%であった。

キーワード: 食品添加物, 一日摂取量, 一日摂取許容量, マーケットバスケット方式, パラオキシ安息香酸エステル類, トコフェロール

はじめに

現代の日本では食生活の変化とともに加工食品への依存 度が増している。加工食品には目的に応じて様々な食品添 加物が使用されるが、相変わらず食品添加物の安全性に不 安を抱いている人も多い。事実、食品添加物を使用しない ことを謳い文句にしている食品も数多く見られ、特に化学 合成品である指定添加物に対する風当たりは強い。

食品添加物,特に化学合成品のほとんどには安全性を担保するための動物実験等に基づく一日摂取許容量(ADI)が設定されている.それによって各食品添加物の使用基準が定められており,使用目的や効果によって,使用対象食品や最大使用量が決められている.このことから日常的な食事の中では食品添加物を過剰に摂取する可能性はほとんどないと考えられる.しかしながら,よりいっそう食品添加物の安全性を確保するためには,人がどのような食品添加物をどのくらい摂取しているのか,その使用実態を把握し,各食品添加物のADIと比較して評価する必要がある.

本調査は厚生労働省のマーケットバスケット方式による 食品添加物の一日摂取量調査の一環として行ったものであ る. 食品添加物の一日摂取量調査は、わが国における食品 添加物の摂取実態を明らかにするために昭和57年に当時の 厚生省が主導して全国数カ所の地方衛生研究所等の協力の 下に開始され、一時中断されたものの現在も継続されてい る. 平成18年度には新たに特定保健用食品として8群が追加 される等、平成13年と14年の国民栄養調査及び平成15年の 国民健康・栄養調査のデータに基づく食品の種類と喫食量 に関わる食品群別リストの改訂等を経て今日に至っている. 平成19年度は保存料及び着色料について、平成20年度は 酸化防止剤等について国立医薬品食品衛生研究所及び6地 方衛生研究所が協力し調査を実施した^{1,2)}. 当センターでは, 平成19年度は保存料のパラオキシ安息香酸エステル類, 20 年度は酸化防止剤のトコフェロールの分析を担当した. それらの結果について報告する.

実験方法

1. 試料

1) 試料の購入 平成19年度は平成19年11月に、平成20年度は平成20年11月に都内の販売店(スーパー、デパート、コンビニエンスストア等)から表1に示す348品目を購入した。各対象食品添加物の使用表示があるものは、個別試料として分析するために同じロットのものを必要量購入した。

表1. 食品群別喫食量と採取量

	公1. 民間研加入民主に外心主										
群	食品群	製品	喫食量		文量 、						
番号	及品种	数	(g/目)	((g)						
1群	調味料・嗜好飲料	83	511.7	3070.2	6日分						
2群	穀類	48	107.0	1604.7	15日分						
3群	いも類・豆類・種実類	30	86.1	1377.0	16日分						
4群	魚介類・肉類・卵類	53	57.6	1438.8	25日分						
5群	油脂類・乳類	43	44.5	1467.9	33日分						
6群	砂糖類・菓子類	51	17.9	1464.1	82日分						
7群	果実類・野菜類・海草類	33	26.6	1407.4	53日分						
8群	特定保健用食品	7	3.9	2793.6	716日分						
	合計	348	855.3	14623.7							

2) 試料の調製 各食品は均質化後,国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部から示された食品群別リストによる採取量を正確に秤量し,群ごとに混合した.混合した食品は,1群及び8群はそのまま,その他の群は同量の水を加えてブレンダーミキサーを用いて混合し,群別試料とした.これ

^{*} 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

^{**} 東京都健康安全研究センター食品化学部

らを100 gずつポリエチレン容器に分注し-18℃にて冷凍後, 6参加機関に個別試料とともに送付した.

これらの群別試料は、用時解凍して分析に供した.

なお、参加機関は、札幌市、仙台市、香川県、長崎県、 沖縄県の各地方衛生研究所、および当センターである.

3) 分析試料 2)で調製した群別試料,及び本調査に参加した各地方衛生研究所において同様に調製され送付されたもの,及び対応する個別試料を対象とした.

2. 分析項目

現在わが国において保存料として使用が許可されているパラオキシ安息香酸エチル、イソプロピル、プロピル、イソブチル、ブチルの各種パラオキシ安息香酸エステル類及び酸化防止剤として使用が許可されている α 、 γ 、 δ の3種のトコフェロール、並びに食品添加物のミックストコフェロール中の成分である β -トコフェロールを分析した.

3. 装置

- 1) 高速液体クロマトグラフ(HPLC)
- **(1) パラオキシ安息香酸エステル類** 日本分光 (株) 製 GULLIVERシリーズ (ポンプ, デガッサー, カラム恒温槽, オートインジェクター, UV検出器)
- (2) トコフェロール (株) 島津製作所製LC-10シリーズ (ポンプ, デガッサー, カラム恒温槽, オートインジェクター). 蛍光検出器には日本分光(株) 製821-FPを用いた.
 - 2) ガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC/MS)
 - (株) 島津製作所製GC-17A及びQP-5000

4. 標準品及び試薬等

- 1) パラオキシ安息香酸エステル類標準溶液 各パラオキシ安息香酸エステル類標準品40 mg(和光純薬工業(株)製)を60%(v/v)メタノールに溶解し、100 mLとした. この液5 mLを採り、60%(v/v)メタノールを加えて100 mLとし、標準溶液とした. 本液1 mLは各パラオキシ安息香酸エステル類を20 μg含有する.
- 2) パラオキシ安息香酸エステル類HPLC用標準溶液 上記1)で調製した各パラオキシ安息香酸エステル類標準溶 液を混合し、 $0.025 \sim 0.5 \ \mu g/mL$ になるように60%(v/v)メタ ノールで適宜希釈した.
- 3) トコフェロール標準溶液 各トコフェロール標準品 100 mg (エーザイ (株) 製) ϵn -ヘキサンに溶解し50 mL とし,保存用標準原液とした.その5 mLを採り,n-ヘキサンを加えて50 mLとし,さらにこの液5 mLを採りn-ヘキサンを加えて50 mLとし,標準溶液とした.本液1 mLは各トコフェロールを20 µg含有する.
- **4) トコフェロールHPLC用標準溶液** 上記3)で調製した各トコフェロール標準溶液を混合し、 $0.025\sim1.5~\mu g/mL$ になるように $n-\sim$ キサンで適宜希釈した.
- 5) その他の試薬 移動相に用いるメタノール及びn-へ キサンは高速液体クロマトグラフィー用を、その他の試薬

は特級品を用いた.

5. 分析方法

- 1) パラオキシ安息香酸エステル類の分析方法 食品群ごとに異なる分析法を用いた.
- (1) 水蒸気蒸留法(1,7群) 食品衛生検査指針³⁾に準じて行ったが、さらにジエチルエーテル抽出による濃縮工程を加えて試験溶液を調製した(図1a).
- **(2) 溶媒抽出法** (2,4,5,6,8群) 河野らの方法⁴⁾に準じて試験溶液を調製した(図1b).
- (3) 溶媒抽出法と水蒸気蒸留法の組み合わせ (3群) 3 群は回収率及び妨害ピークを考慮して,(2)溶媒抽出法で得られた溶液を(1)水蒸気蒸留法で蒸留することにした.

定量はHPLCを用いて表2の条件で行い,定量値はUV検出器によるピーク面積から求めた.HPLCクロマトグラムを図2に示した.確認はGC/MSを用いて表3の条件で行い,保持時間及び各イオンの相対強度比を標準溶液と比較することにより行った.

(b)溶媒抽出法 (a)水蒸気蒸留法 試料 20 g 試料 10 g (ホモジナイザーカップ) 15%酒石酸溶液 15 mL 無水硫酸ナトリウム 50 g pH 2-3 塩化ナトリウム 80g アセトニトリル・ 水 150 mL 2-プロパノール・ シリコン樹脂 数滴 エタノール (2:1:1) 抽出 水蒸気蒸留 $70 \text{ mL} \times 3$ 留液を水で500 mLに定容 抽出液 留液 50 mL -20℃ 1時間 冷却 リン酸酸性 吸引ろ過 (ろ紙:5C) ジエチルエーテル抽出 $50 \text{ mL} \times 3$ ろ液 エーテル層 減圧濃縮 60%メタノールで 脱水 (無水硫酸ナトリウム) 25 mL に定容 フィルターろ過 減圧濃縮 60%メタノールで5 mLに定容 フィルターろ過 HPLC試験溶液

HPLC試験溶液

図1. パラオキシ安息香酸エステル類分析試料の調製方法

表2. パラオキシ安息香酸エステル類のHPLC測定条件

カラム: Wakosil-II 5C18 HG(4.6 mm i.d.×250 mm)

カラム温度:40℃

移動相:メタノール・5 mMクエン酸緩衝液 pH 4.0 (6:4)

流 量: 1.0 mL/min

注入量: 20 μL

検 出: UV検出器(254 nm)

表3. パラオキシ安息香酸エステル類のGC/MS測定条件

カラム: DB-5 (内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μ m) オーブン温度: 50° (1 min) \rightarrow 15 $^{\circ}$ /min \rightarrow 240 $^{\circ}$ (6 min) 注入口温度: 250° インターフェース温度: 230°

キャリアーガス: ヘリウム イオン化電圧: 70eV (EIモード)

測定モード: SIM

SIM条件

m/z=121, 166, 138, 93, 65 (パラオキシ安息香酸エチル)

=121, 180, 138, 93, 65

(パラオキシ安息香酸イソプロピル, プロピル)

=121, 194, 138, 93, 65

(パラオキシ安息香酸イソブチル, ブチル)

注入量:1μL(スプリットレス注入)

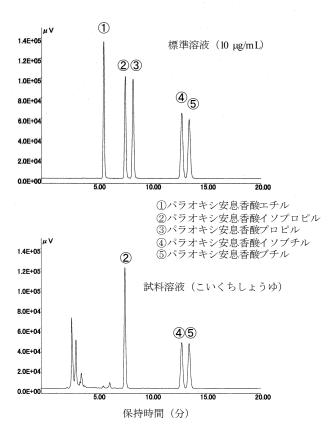


図2. パラオキシ安息香酸エステル類のHPLCクロマトグラム

2) トコフェロールの分析方法

食品衛生検査指針⁵⁾に準じた. なお, HPLCにおいてアミノプロピルカラムを用いて妨害ピークとの良好な分離が得られない場合は,シリカゲルカラムを用いた.

試験溶液の調製法を図3に、HPLC測定条件を表4に、トコフェロールのHPLCクロマトグラムを図4に示した.

試料 0.5 g

1%塩化ナトリウム溶液 1 mL 12%ピロガロール・エタノール溶液 1 mL 60%水酸化カリウム溶液 1 mL 加温 (70℃ 振とう恒温水槽中,30分間) 冷却 (氷水中) 1%塩化ナトリウム溶液 15 mL 酢酸エチル・n-ヘキサン混液 (1:9) 15 mL×3回抽出 (5分間) 冷却後,遠心分離 (3,000rpm,10分間) 有機層 水層 減圧濃縮 (40℃) n-ヘキサンで5 mLに定容 フィルターろ過

HPLC試験溶液

図3. トコフェロール分析試料の調製方法

表4. トコフェロールのHPLC測定条件

カラム:Inertsil NH $_2$ 5 μm (4.6 mm i.d. \times 250 mm) Inertsil SIL 5 μm (4.6 mm i.d. \times 250 mm)

カラム温度:40℃

移動相:n-ヘキサン・2-プロパノール (99:1)

流 量: 0.3 mL/min 注入量: 10 μL

検 出: 蛍光検出器 (励起波長 298 nm, 蛍光波長 325 nm)

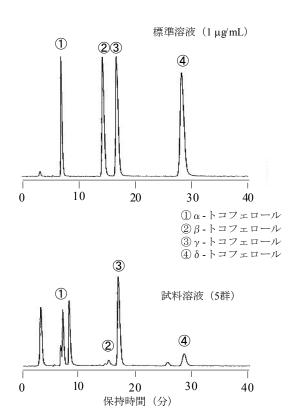


図4.トコフェロールのHPLCクロマトグラム

6. 分析法の検出下限値及び定量下限値の求め方

試料の検出下限・定量下限は、JISのHPLC通則法⁶に従っ て得られた分析機器の検出下限を基に算出した.

7. 添加回収実験

平成19年度に当センターで調製した各群の試料に、パラ オキシ安息香酸エチル,イソプロピル,プロピル,イソブ チル,ブチルの各エステルをそれぞれ試料中濃度として25 μg/gとなるように添加した. トコフェロールについては, 平成20年度に当センターで調製した各群の試料に, α-, β-, γ -, δ -トコフェロールをそれぞれ試料中濃度として $4 \mu g/g$ と なるように添加した. ただし, 5群の α -, γ -, δ -トコフェロ ール及び3群のγ-, δ-トコフェロールについては40 μg/gとな るように添加した.

いずれの年度の調査でも各食品群を3回繰り返して測定 し、その平均値より回収率を求めた. なお、添加前の試料 も同時に測定し、パラオキシ安息香酸エステル類の場合は 分析対象物質の保持時間にピークがないことを確認し、ト コフェロールの場合は、添加前の試料に既に含有している 量を減算して回収率を求めた.

結果及び考察

1. 分析法の検討

1) パラオキシ安息香酸エステル類 食品衛生検査指針³⁾ に掲載されている水蒸気蒸留によるパラオキシ安息香酸 エステル類の分析法は、HPLC分析の妨害となる夾雑物を 除去する点で優れた方法であるが, 食品の性状やエステル の種類により回収率に差があることが知られている4. そ こで、水蒸気蒸留法と溶媒抽出法4)の二種類の分析法を用 いて,各食品群との適応性について検討した.

その結果を表5に示した. 群別試料の1,7群においては, 水蒸気蒸留法で本調査実施に十分な回収率が得られた. 他 の群は水蒸気蒸留法では回収率が低かったが、溶媒抽出法 で高い回収率が得られた.しかし3群は溶媒抽出のみではパ ラオキシ安息香酸エチルが妨害ピークの影響を受けた. そ

こで、溶媒抽出法で得られた抽出液を水蒸気蒸留すること により妨害ピークの影響の無い良好な結果が得られた. 3 群は水蒸気蒸留法では約50~75%の回収率であったが、こ の方法を用いることにより、約65~75%の回収率が得られ た.これらのことから、1群及び7群では水蒸気蒸留法を、2、 4, 5, 6, 8群では溶媒抽出法を, 3群では溶媒抽出法と水蒸 気蒸留法を組み合わせた方法を用いることにした. その結 果、各食品群における各種パラオキシ安息香酸エステル類 の回収率がほとんどの場合70%以上とほぼ満足できる結果 を得ることができた.

なお、平成15年度に行った本調査7)での3群における各種 パラオキシ安息香酸エステル類の回収率は、水蒸気蒸留法 により75%以上の結果が得られている. 今回, 水蒸気蒸留 法により良好な回収率が得られなかったのは、その間に食 品群別リストが改変されたことや調査年度ごとに購入する 個別の食品が異なることから、試料の組成が違うことが原 因として考えられる.

2) トコフェロール 食品衛生検査指針5)に準じた方法を 用いて添加回収試験を行った結果を表5に示した. すべての 食品群における各種トコフェロールの回収率が約85~ 115%と本調査実施に十分な回収率が得られた.

群別試料の3群のHPLC分析において、アミノプロピルカ ラムではβ-トコフェロールと妨害ピークの分離が困難な事 例があった.このような場合は、シリカゲルカラムを用い て分析を行った.

2. 摂取量調査結果について

1) パラオキシ安息香酸エステル類 各機関が調製した 群別試料を分析した結果を表6,7,8に示した.長崎におい ては、1群のみからパラオキシ安息香酸イソプロピル、イソ ブチル,ブチルの3種類のエステルが検出された.

群別試料の分析結果から求められたパラオキシ安息香酸 エステル類の平均一日総摂取量は、パラオキシ安息香酸イ ソプロピルが0.036 mg, イソブチルが0.024 mg, ブチルが 0.025 mgであった (表9, 10, 11).

	添加量			П]収率	(%) n	=3			検出下限**** 定量下限****		
你加物石	$(\mu g/g)$	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	(μg/g)	$(\mu g/g)$	
パラオキシ安息香酸エステル類*												
エチル	25	74.8	86.5	64.5	97.9	93.6	90.1	73.7	79.3	0.010	0.05	
イソプロピル	25	86.2	85.3	74.4	96.0	92.1	90.8	82.0	78.8	0.024	0.12	
プロピル	25	83.5	84.9	72.0	96.4	91.7	90.9	78.3	78.8	0.024	0.12	
イソブチル	25	83.0	86.0	72.1	94.3	90.1	91.3	78.8	78.0	0.038	0.19	
ブチル	25	81.9	84.3	70.8	93.5	89.7	91.2	75.3	78.0	0.034	0.17	
トコフェロール												
α-トコフェロール	4**	97.8	92.3	101.6	96.1	105.3	93.7	95.3	85.6	0.006	0.03	
β-トコフェロール	4	93.7	93.4	93.9	97.1	94.5	91.6	96.9	86.3	0.004	0.02	
γ-トコフェロール	4***	97.8	94.3	100.8	95.7	114.4	94.0	97.6	84.5	0.006	0.03	
δ-トコフェロール	4***	98.2	94.2	101.1	96.0	94.4	96.2	97.6	87.6	0.004	0.02	

試料調製法: 1,7群は水蒸気蒸留,2,4,5,6,8群は溶媒抽出,3群は溶媒抽出後水蒸気蒸留

⁵群は40 µg/g

^{*** 3}群及び5群は40 μg/g

^{****1}群及び8群においては、これらの値の1/2

表6. パラオキシ安息香酸イソプロピルの群別試料定量結果 (µg/g)

機関名・				食品群				
(茂)为一	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
札幌	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
仙台	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
東京	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
香川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
長崎	0.42	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
沖縄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均値	0.07	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

ND:定量下限未満

表7 パラオキシ安息香酸イソブチルの群別試料定量結果 (μg/g)

10.7	1) 对 1 2 英心自敢 1 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2											
機関名・	食品群											
(茂)	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群				
札幌	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
仙台	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
東京	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
香川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
長崎	0.28	ND										
沖縄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
平均値	0.05	ND										

ND:定量下限未満

表8. パラオキシ安息香酸ブチルの群別試料定量結果 (µg/g)

						.,	1 1700	2'				
機関名 -	食品群											
(残) 为 一	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群				
札幌	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
仙台	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
東京	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
香川	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
長崎	0.30	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
沖縄	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				
平均値	0.05	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND				

ND:定量下限未満

表9. 群別試料の分析結果から求めたパラオキシ安息香酸 イソプロピルの一日総摂取量 (mg/day)

機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取 量
札幌	_	_	_	_	_	_	_	_	
仙台	_	_	_	_	_	_	_	_	_
東京	_	_	_	_	_	_	_	_	_
香川	_	_	_	_	_	_	_	_	_
長崎	0.216	_	_	_	_	_	_	_	0.216
沖縄	_	_	_	_	_	_	_	_	
平均値	0.036	-	_	_	_	_	_	_	0.036

一: 試料中の含有量が定量下限未満のため摂取量が0となるもの

表10. 群別試料の分析結果から求めたパラオキシ安息香酸イソブチルの一日総摂取量 (mg/day)

	T D D D D T NO T NO T NO T NO T NO T NO											
機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取 量			
札幌	_	_	_	_	_	_	_	_	_			
仙台	_	_	_	_	_	_	_	_	_			
東京	_	_	_	_	_	_	_	_	_			
香川	_	_	_	_	_	_	_	_	_			
長崎	0.142	_	_	_	_	_	_	_	0.142			
沖縄	_	_	_	_	_	_	_	_				
平均値	0.024	_	_	_	_	_	_	_	0.024			

一:試料中の含有量が定量下限未満のため摂取量が0となるもの

表11. 群別試料の分析結果から求めたパラオキシ安息香酸 ブチルの一日総摂取量 (mg/day)

機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取 量
札幌	_	_	_	_	_	_	_	_	_
仙台	_	_	_	_	_	_	_	_	_
東京	_	_	_	_	_	_	_	_	_
香川	_	_	_	_	_	_	_	_	_
長崎	0.151	_	_	_	_	_	_	_	0.151
沖縄	_	_	_	_	_	_	_	_	_
平均値	0.025	_	_		_	_	_	_	0.025

一: 試料中の含有量が定量下限未満のため摂取量が0となるもの

これらのパラオキシ安息香酸エステル類の摂取量の合計 は、平均0.085 mg、最大0.509 mgであり、体重を50 kgとし て算出した体重1 kg当たりの1日摂取量は平均0.0017 mg/kg bw, 最大0.010 mg/kg bwとなる. FAO (国連食糧農業機関) /WHO (世界保健機関) 合同食品添加物専門家委員会 (JECFA)はパラオキシ安息香酸エステル類のうち、メチル 及びエチルエステルのグループADIを10 mg/kg bwと設定 している⁸⁾. しかし, 今回検出されたイソプロピル, イソ ブチル及びブチルエステルは含まれておらず、検出結果に ついてADIとの比較はできなかった.一方,2006年に開催 されたJECFA第67回会合では、雄ラットの生殖器官に影響 があることを理由に食品中のパラオキシ安息香酸エステル 類のグループADI (メチル,エチル,プロピルの各パラオ キシ安息香酸エステル類の合計値) からパラオキシ安息香 酸プロピルを除外するとともに、同様の理由で、ADIの評 価を延期していたパラオキシ安息香酸ブチルを評価のリス トから削除した8. ADIが設定されていないパラオキシ安息 香酸イソプロピル、イソブチルを含め、パラオキシ安息香 酸エステル類の今後の評価に注意する必要がある.

なお、平成15年度に行った本調査ⁿでのパラオキシ安息香酸エステル類の一日摂取量は、個別試料の分析結果によりパラオキシ安息香酸ブチルが0.001 mgと求められた.今回得られた摂取量の結果は、パラオキシ安息香酸エステル類の種類、量とも平成15年度より多くなっているが、パラオキシ安息香酸エステル類を含有する個別試料は何れの年も1品目のみで、その個別試料の含有するパラオキシ安息香酸エステル類及び個別試料の種類により大きく結果が異なってくるものと思われる.なお、平成15年度の調査では、群別試料からパラオキシ安息香酸エステル類は検出されなかった.

パラオキシ安息香酸エステル類の添加表示のあった個別 試料は、長崎で購入されたこいくちしょうゆのみであり、 この試料からパラオキシ安息香酸イソプロピル、イソブチ ル,ブチルの3種類のパラオキシ安息香酸エステル類が検出 された(表12).

この分析結果から、パラオキシ安息香酸エステル類の平均一日総摂取量はパラオキシ安息香酸イソプロピルが0.033 mg, イソブチルが0.021 mg, ブチルが0.021 mgとなり、群別試料の分析結果から求められた摂取量とほぼ同じ量であった(表13,14,15). したがって、群別試料から検出さ

れたパラオキシ安息香酸エステル類は、この個別試料(こいくちしょうゆ)由来と判断される.

表12. パラオキシ安息香酸エステル類の個別試料定量結果

機関名	食品群	食品名	パラオキシ 安息香酸エステル類	定量値 (μg/g)
長崎	1群	こいくちしょうゆ	エチル	ND
			イソプロピル	30.3
			プロピル	ND
			イソブチル	18.9
			ブチル	19.3

ND:定量下限未満

表13. 個別試料の分析結果から計算上求められたパラオキシ 安息香酸イソプロピルの一日総摂取量 (mg/day)

機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取 量
札幌	_	_	_	_	_	_	_	_	
仙台	_	_	_	_	_	_	_	_	_
東京	_	_	_	_	_	_	_	_	_
香川	_	_	_	_	_	_	_	_	_
長崎	0.196	_	_	_	_	_	_	_	0.196
沖縄	_	_	_	_	_	_	_	_	
平均值	0.033	_	_	_	_	_	_	_	0.033

一:対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

表14. 個別試料の分析結果から計算上求められたパラオキシ 安息香酸イソブチルの一日総摂取量 (mg/day)

								-	
機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取 量
札幌	_	_	_	_	_	_	_	_	
仙台	_	_	_	_	_	_	_	_	_
東京	_	_	_	_	_	_	_	_	_
香川	_	_	_	_	_	_	_	_	_
長崎	0.123	_	_	_	_	_	_	_	0.123
沖縄	_	_	_	_	_	_	_	_	
平均値	0.021	_	_		_	_	_		0.021

一:対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

表15. 個別試料の分析結果から計算上求められたパラオキシ 安息香酸ブチルの一日総摂取量 (mg/day)

	シヘル	久心自改 / / / /			ンスペート	(mg/ddj/				
機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取 量	
札幌	_	_	_	_	_	_	_	_		
仙台		_	_	_	_	_	_	_	_	
東京		_	_	_	_	_	_	_	_	
香川	_	_	_	_	_	_	_	_	_	
長崎	0.125	_	_	_	_	_	_	_	0.125	
沖縄	_	_	_	_	_	_	_	_		
平均值	0.021	_	_	_	_	_	_	_	0.021	

一:対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

2) トコフェロール 各機関が調製した群別試料を分析した結果,ほとんどの試料から4種類のトコフェロールが検出されたが、一部の試料では1群と8群の β -トコフェロールが定量限界未満であった(表16,17,18,19).

表16. α-トコフェロールの群別試料定量結果 (μg/g)

	1X 10.	u ra	/ エロ	/レリカ十万	THATAE	里州不	(µg/g/				
機関名	食品群										
放 月 1	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群			
札幌	0.56	2.61	6.37	19.97	38.26	8.55	3.41	0.12			
仙台	1.23	3.51	10.30	6.15	43.82	8.82	4.65	0.08			
東京	1.17	2.65	8.56	15.72	44.16	13.13	14.55	0.10			
香川	1.14	2.43	7.30	7.38	35.50	6.89	8.65	0.03			
長崎	0.17	2.82	6.37	11.19	41.08	9.24	4.43	0.11			
沖縄	0.16	2.44	6.15	8.87	36.32	13.11	6.86	0.12			
平均値	0.74	2.74	7.51	11.55	39.86	9.96	7.09	0.09			

表17. β-トコフェロールの群別試料定量結果 (μg/g)

機関名・				食品	品群			
成因石	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
札幌	0.03	0.20	1.01	1.83	1.73	0.59	0.16	ND
仙台	0.03	0.15	2.08	2.63	2.13	1.09	0.24	ND
東京	ND	0.16	1.57	1.87	1.54	0.61	0.39	0.03
香川	0.01	0.10	1.50	1.67	1.15	0.49	0.27	0.05
長崎	ND	0.15	1.61	2.02	1.15	0.71	0.31	0.05
沖縄	ND	0.20	1.41	0.88	0.66	0.35	0.53	0.12
平均値	0.01	0.16	1.53	1.82	1.39	0.64	0.32	0.04

ND:定量下限未満

表18. γ-トコフェロールの群別試料定量結果 (μg/g)

機関名 -	食品群											
成因石	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群				
札幌	0.07	13.64	47.31	13.29	106.90	16.83	4.33	0.17				
仙台	0.20	11.38	43.33	11.81	131.28	18.42	11.19	0.10				
東京	0.01	15.61	39.11	14.39	66.99	14.34	23.40	0.62				
香川	0.04	6.77	41.32	13.53	84.17	11.36	17.82	1.20				
長崎	0.01	12.83	37.91	12.84	98.39	20.24	9.83	0.11				
沖縄	0.02	3.63	38.83	11.31	61.17	26.39	9.65	0.33				
平均値	0.06	10.64	41.30	12.86	91.48	17.93	12.70	0.42				

表19. 8-トコフェロールの群別試料定量結果 (ug/g)

	1X 19.	0 1.7	/ エロ	/レマノ 石十八	内的什么	里州不	(µg/g/					
機関名	食品群											
放因力	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群				
札幌	0.03	2.18	22.09	1.80	18.95	4.61	0.99	0.05				
仙台	0.02	2.61	18.53	4.47	22.82	4.84	1.69	0.03				
東京	0.01	2.87	14.96	1.74	11.40	3.02	2.33	0.31				
香川	0.04	1.25	14.17	3.73	14.24	4.45	0.99	0.30				
長崎	0.01	2.81	14.63	2.02	12.32	5.17	1.41	0.11				
沖縄	0.01	0.92	15.16	1.97	4.57	4.24	1.06	0.10				
平均値	0.02	2.11	16.59	2.62	14.05	4.39	1.41	0.15				

群別試料の分析結果から求めたトコフェロールの平均一日総摂取量は、 α -トコフェロールが4.124 mg、 β -トコフェロールが0.314 mg、 γ -トコフェロールが10.197 mg、 δ -トコフェロールが2.557 mgであった(表20、21、22、23).

口心以以至(IIIg/day)											
機関名		食品群									
成因石	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量		
札幌	0.287	0.279	0.548	1.150	1.703	0.153	0.091	0.000	4.211		
仙台	0.629	0.376	0.887	0.354	1.950	0.158	0.124	0.000	4.478		
東京	0.599	0.284	0.737	0.905	1.965	0.235	0.387	0.000	5.112		
香川	0.583	0.260	0.629	0.425	1.580	0.123	0.230	0.000	3.830		
長崎	0.087	0.302	0.548	0.645	1.828	0.165	0.118	0.000	3.693		
沖縄	0.082	0.261	0.530	0.511	1.616	0.235	0.182	0.000	3.417		
平均値	0.378	0.294	0.646	0.665	1 774	0.178	0.189	0.000	4 124		

表21. 群別試料の分析から求めたβ-トコフェロールの

		一日総打	费取量	(mg/da	.y)							
機関名		食品群										
18/15/14	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量			
札幌	0.015	0.021	0.087	0.105	0.077	0.011	0.004	_	0.321			
仙台	0.015	0.016	0.179	0.151	0.095	0.020	0.006	_	0.483			
東京	_	0.017	0.135	0.108	0.069	0.011	0.010	0.000	0.350			
香川	0.005	0.011	0.129	0.096	0.051	0.009	0.007	0.000	0.308			
長崎	_	0.016	0.139	0.000	0.051	0.013	0.008	0.000	0.227			
沖縄	_	0.021	0.121	0.000	0.029	0.006	0.014	0.000	0.193			
平均値	0.000	0.017	0.132	0.077	0.062	0.011	0.008	0.000	0.314			
					カためは							

表22. 群別試料の分析から求めたγ-トコフェロールの - 日総摂取量 (mg/day)

		1 - 1-0-1	, v. v. <u> </u>	(IIIg) did	· J ·							
機関名		食品群										
1及1人口	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量			
札幌	0.036	1.459	4.073	0.766	4.757	0.301	0.115	0.001	11.508			
仙台	0.102	1.218	3.731	0.680	5.842	0.330	0.298	0.000	12.201			
東京	0.005	1.670	3.367	0.829	2.981	0.257	0.622	0.002	9.734			
香川	0.020	0.724	3.558	0.779	3.746	0.203	0.474	0.005	9.509			
長崎	0.005	1.373	3.264	0.740	4.378	0.362	0.261	0.000	10.384			
沖縄	0.010	0.388	3.343	0.651	2.722	0.472	0.257	0.001	7.846			
平均値	0.030	1.139	3.556	0.741	4.071	0.321	0.338	0.002	10.197			

表23. 群別試料の分析から求めた&-トコフェロールの 一日総摂取量 (mg/day)

		H 45/21	ハれる手	(IIIg/uu	· y /							
機関名		食品群										
1及因石	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量			
札幌	0.015	0.233	1.902	0.104	0.843	0.083	0.026	0.000	3.207			
仙台	0.010	0.279	1.595	0.257	1.015	0.087	0.045	0.000	3.290			
東京	0.005	0.307	1.288	0.100	0.507	0.054	0.062	0.001	2.325			
香川	0.020	0.134	1.220	0.215	0.634	0.080	0.026	0.001	2.330			
長崎	0.005	0.301	1.260	0.116	0.548	0.093	0.038	0.000	2.361			
沖縄	0.005	0.098	1.305	0.113	0.203	0.076	0.028	0.000	1.830			
平均値	0.010	0.225	1.428	0.151	0.625	0.079	0.038	0.001	2.557			

JECFAではトコフェロールについて、dl- α -及びd- α -濃縮物のグループADIとして0.15-2 mg/kg bwを、 α 、 β 、 γ 、 δ を含むミックストコフェロールのADIとして0-2 mg/kg bwを設定している 9 . 今回の調査結果から、体重を50 kgとして算出した体重1 kg当たりの1日摂取量は、 α -トコフェロールでは4.124 mg/50 kg bw=0.0825 mg/kg bwであり ADIの4.1 %、また総トコフェロールでは17.192 mg/50 kg bw=0.3438 mg/kg bwであり、この値をミックストコフェロールのADIを用いて評価するとADIの17.2 %であった.

トコフェロールの添加表示のあった各機関で購入された個別試料は合計82食品であった. ほとんどの試料から4種類のトコフェロールが検出されたが、4群と6群の一部の試料ではβ-トコフェロールが定量限界未満であった(表24).

表24. トコフェロールの個別試料定量結果

		124	. Pa/11	7 · · >	八竹足里帕木	
機関名	食品	品目		定量値	(μg/g)	
1及1人口	群	数	α	β	γ	δ
札幌	2群	5	$5.10 \sim 22.60$	$0.80 \sim 3.20$	$8.00 \sim 78.90$	$1.20 \sim 45.90$
	4群	2	8.70, 6.40	ND, 0.30	2.80, 15.80	1.70, 1.90
	5群	3	$1.10 \sim 105.00$	$0.80 \sim 3.70$	$20.00 \sim 128.50$	$13.70 \sim 31.00$
	6群	1	39.40	11.30	292.30	133.20
	7群	2	6.10, 16.80	0.30, 0.70	4.50, 27.50	1.40, 6.30
仙台	2群	5	$7.70 \sim 52.90$	2.00~5.60	19.50~152.40	12.30~57.00
	4群	2	7.90, 8.40	0.20, 1.80	1.70, 50.90	1.30, 19.00
	5群	2	158.00, 19.40	10.60, 2.40	354.70, 127.10	22.90, 36.60
	6群	1	49.60	8.40	192.60	152.70
東京	2群	7	$1.00 \sim 29.30$	$0.60 \sim 5.40$	20.80~96.00	$9.00 \sim 47.60$
	4群	2	4.50, 53.60	1.10, 2.00	24.30, 17.30	21.00, 5.10
	5群	2	117.10, 24.80	4.00, 1.80	191.00, 129.80	23.60, 30.80
	6群	1	38.50	3.70	95.70	29.50
	8群	1	8.80	3.10	71.10	26.10
香川	2群	7	$2.00 \sim 23.10$	$0.40 \sim 3.10$	11.60~60.90	$4.30 \sim 29.30$
	5群	2	106.30, 17.10	4.10, 1.40	68.60, 118.80	18.30, 38.00
	6群	2	20.00, 45.00	1.40, 1.60	21.40, 31.10	9.40, 11.80
長崎	2群	7	1.40~30.20	$0.20 \sim 3.00$	12.50~46.40	$4.30 \sim 22.30$
	4群	1	13.90	1.60	53.50	18.50
	5群	4	23.50~266.30	2.70~12.60	54.20~671.00	$18.30\!\sim\!168.20$
	6群	5	$0.70 \sim 67.70$	$0.40 \sim 11.20$	7.90~284.80	$11.20 \sim 133.90$
沖縄	2群	9	$2.80 \sim 33.00$	$0.30 \sim 7.40$	$8.00 \sim 170.00$	$1.70 \sim 59.10$
	4群	2	7.00, 86.60	0.20, 0.40	5.10, 5.00	3.70, 1.70
	5群	2	24.50, 8.90	2.20, 1.30	127.80, 10.30	31.00, 3.40
	6群	5	$0.80 \sim 42.20$	$ND \sim 5.30$	3.40~116.00	$0.40 \sim 32.60$

ND:定量下限未満

個別試料の内訳は、多い順に、2群が40品目、5群と6群が15品目、4群が9品目、7群が2品目、8群が1品目であった。1 群と3群にはトコフェロール添加表示のある個別試料は無かった。5群のマーガリン、植物油、動物性油脂、6群のパフパイに多くのトコフェロールが含まれ、その他に2群の油揚げ麺に多く含まれるものがあった。なお、個別試料の分析結果は本調査の研究班の報告書から抜粋した。

個別試料の分析結果から求められた4種類のトコフェロールの一日摂取量を表25~28に示した.

表25. 個別試料の分析結果から計算上求められたα-トコフェロール の一日総摂取量 (mg/day)

	The state of the s											
機関名		食品群										
1及因4	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量			
札幌	_	0.078	_	0.008	0.040	0.003	0.011	_	0.140			
仙台	_	0.106	_	0.009	0.414	0.003	_	_	0.533			
東京	_	0.113	_	0.006	0.044	0.003	_	0.000	0.166			
香川	_	0.062	_	_	0.039	0.015	_	_	0.116			
長崎	_	0.129	_	0.025	0.498	0.042	_	_	0.693			
沖縄	_	0.188	_	0.013	0.004	0.038	_	_	0.243			
平均値	_	0.113	_	0.010	0.173	0.017	0.002	0.000	0.315			

一:対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

表26. 個別試料の分析結果から計算上求められたβ-トコフェロール の一日総摂取量 (mg/day)

		(ing, day)										
機関名-	食品群											
成因石	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量			
札幌	_	0.010	_	0.000	0.002	0.001	0.000		0.014			
仙台	_	0.014	_	0.001	0.028	0.001	_	_	0.044			
東京	_	0.013	_	0.001	0.002	0.000	_	0.000	0.016			
香川	_	0.007	_	_	0.002	0.001	_	_	0.010			
長崎	_	0.014	_	0.003	0.037	0.003	_	_	0.057			
沖縄	_	0.019	_	0.000	0.000	0.002	_	_	0.021			
平均値		0.013	_	0.001	0.012	0.001	0.000	0.000	0.027			

-:対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

表27. 個別試料の分析結果から計算上求められたγ-トコフェロール の一日総摂取量 (mg/day)

機関名-		食品群									
1及1人口	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量		
札幌	_	0.137	_	0.014	0.042	0.020	0.015	_	0.228		
仙台	_	0.291	_	0.038	0.939	0.013	_	_	1.282		
東京	_	0.301	_	0.019	0.082	0.007	_	0.002	0.411		
香川	_	0.131	_	_	0.038	0.015	_	_	0.185		
長崎	_	0.214	_	0.096	1.859	0.063	_	_	2.232		
沖縄	_	0.232	_	0.003	0.017	0.019	_	_	0.270		
平均値		0.218	_	0.028	0.496	0.023	0.002	0.000	0.768		

- : 対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

表28. 個別試料の分析結果から計算上求められた δ - トコフェロール の一日総摂取量 (mg/day)

機関名-	食品群								総摂取
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	量
札幌	_	0.069	_	0.002	0.011	0.009	0.004	_	0.095
仙台	_	0.118	_	0.014	0.064	0.011	_	_	0.207
東京	_	0.151	_	0.016	0.012	0.002	_	0.001	0.182
香川	_	0.060	_	_	0.011	0.006	_	_	0.078
長崎	_	0.090	_	0.033	0.459	0.033	_	_	0.615
沖縄	_	0.096	_	0.002	0.004	0.005	_	_	0.107
平均値	_	0.097	_	0.011	0.093	0.011	0.001	0.000	0.214

一:対象となる個別試料がなく、摂取量が0となるもの

個別試料の分析結果から求められたトコフェロールの一日総摂取量 $(\alpha$ -, β -, γ -, δ -トコフェロールの一日摂取量の合計)は1.324 mgであり,群別試料から求められたトコフ

ェロールの一日総摂取量17.191 mgの7.7%に過ぎなかった.トコフェロールは食品中に天然の食品成分として存在し,多くの食品に含まれている.特に小麦胚芽や植物油に多く含まれ,ナッツ類にも比較的多く存在する¹⁰⁾.群別試料から求められたトコフェロールの一日総摂取量が個別試料から求められたトコフェロールの一日総摂取量よりもかなり多いのは,摂取されるトコフェロールの多くが食品に表示のある添加されたものではなく,もともと食品に含まれる天然物由来であることを示していると考えられる.

なお、平成16年度に行った本調査 11 でのトコフェロールの一日摂取量は α -トコフェロールが7.030 mg、 β -トコフェロールは0.470 mg、 γ -トコフェロールが9.890 mg、 δ -トコフェロールが4.810 mgであったが、今回はそれぞれ4.124 mg、0.314 mg、10.197 mg、2.557 mgであり多少の違いが認められた。これは、食品群別リストが改変されたことや調査年度ごとに購入する個別の食品が異なることが原因として考えられる。

まとめ

食品添加物の一日摂取量調査の一環として、マーケットバスケット方式による加工食品中の食品添加物の一日摂取量調査を行った。平成19年度は保存料のパラオキシ安息香酸エステル類、20年度は酸化防止剤のトコフェロールの調査を実施した。パラオキシ安息香酸エステル類の一日総摂取量は、パラオキシ安息香酸イソプロピルが0.036 mg、イソブチルが0.024 mg、ブチルが0.025 mgであったが、これらのパラオキシ安息香酸エステル類のADIは定められていないため、今回の結果からはADIを指標とした安全性を評価することができなかった。一方、α-トコフェロールの一日総摂取量は4.124 mgであり、体重を50 kgとした場合にADIの4.1%であった。総トコフェロールの一日摂取量は17.192 mgであり、この値を食品添加物であるミックストコフェロールのADIを用いて評価したところADIの17.2%であった。

(本調査は、平成19年度及び20年度厚生労働科学研究補助金、食品・添加物等規格基準に関する試験検査等の実施(食品添加物一日摂取量調査)に関する研究の一環として行った。)

猫文

- 1) 厚生労働省: 厚生労働省関係審議会議事録等 薬事・ 食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会, http://www.mhlw.go.jp/shingi/2008/12/s1222-14.html (2010年8月26日現在, なお本URLは変更または抹消の 可能性がある)
- 2) 厚生労働省: 厚生労働省関係審議会議事録等 薬事・ 食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会, http://www.mhlw.go.jp/shingi/2009/09/s0903-1.html (2010 年8月26日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性 がある)
- 3) 厚生労働省監修:食品衛生検査指針・食品添加物編 2003,21-25,2003,日本食品衛生協会,東京.
- 4) 河野美幸,中里光男,小林千種,他:東京衛研年報, **51**,80-84,2000.
- 5) 厚生労働省監修:食品衛生検査指針・食品添加物編 2003,71-78,2003,日本食品衛生協会,東京.
- 6) 日本規格協会:高速液体クロマトグラフィー通則JIS K0124, 1983年制定・1994年改訂.
- 7) 小林千種, 田口信夫, 前潔, 他:東京衛研年報, 56, 169-174, 2005.
- 8) WHO: WHO Technical Report Series, 940, 30-79, 2006
- 9) WHO: WHO Technical Report Series, 751, 18-19, 1987
- 10) 木村修一,小林修平監訳:最新栄養学,第7版,127-132,1997,建帛社,東京.
- 11) 山嶋裕季子, 田口信夫, 前潔, 他: 東京衛研年報, **58**, 157-162, 2007.

Studies of Daily Intake of Food Additives – p-Hydroxybenzoates (2007) and Tocopherols (2008) –

Hiroyuki MIYAKAWA*, Yukiko YAMAJIMA*, Nobuo TAGUCHI*, Kazuo NAKAJIMA*, Mitsuo NAKAZATO* and Yoko UEMATSU*

Daily intake levels of certain food additives in processed foods using the market basket method were studied. Intake levels of p-hydroxybenzoates, which were used as preservatives, were surveyed in 2007, and tochopherols, which were used as antioxidants, were surveyed in 2008. The daily intake levels of p-hydroxybenzoates were 0 - 0.036 mg. Among the permitted esters, we detected isopropyl, isobutyl, and butyl esters. Since acceptable daily intakes (ADIs) for these esters have not been established, safety evaluation for daily intake levels was not performed. The daily intake level of α -tocopherol was 4.124 mg. This level is 4.1% of the ADI set by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA) assuming a body weight of 50 kg. A sum of α -, β -, γ -, and δ -tocopherols amounts was expressed as total tocopherol. Daily intake of the total tocopherol was 17.192 mg. Since mixed tocopherol is defined by JECFA as comprising of the same 4 tocopherols described above, the daily intake of total tocopherol was 17.2% of the ADI of mixed tocopherol assuming a body weight of 50 kg.

Keywords: food additive, daily intake, acceptable daily intake, market basket method, p-hydroxybenzoate, tocopherol

^{*} Tokyo Metropolitan Institute of Public Health 3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan