

天然添加物中の重金属及びヒ素含有量

安野 哲子*, 萩原 輝彦*, 斎藤 和夫*

Contents of Heavy Metals and Arsenic in Natural Food Additives

TETSUKO YASUNO*, TERUHIKO HAGIWARA* and KAZUO SAITO*

Keywords: 重金属 heavy metal, 鉛 lead, カドミウム cadmium, クロム chromium, 水銀 mercury, ヒ素 arsenic, 天然添加物 natural food additive

緒 言

平成7年の食品衛生法の改正以来,天然添加物は規格の整備が進められ,11年4月に発行された第7版食品添加物公定書¹⁾には60品目3製剤の規格が追加,記載された.規格には不純物である重金属及びヒ素の許容限度も設定され,その安全が確保されることになった.しかし,天然添加物は既存添加物名簿記載品目だけでも489品目あり,これらの規格は第6版食品添加物公定書²⁾までに収められた分を含めても2割以下という整備状況である.したがって,大半の天然添加物では重金属やヒ素のような有害性不純物の含有実態について不明な部分が多い.天然添加物は動植物や鉱物を原材料として製造されるため,製造装置などに由来する重金属類の汚染のほか,土壌等の環境に由来する汚染の可能性も考えられる.そこで,著者らは先に天然着色料中の重金属及びヒ素の含有量を明らかにし³⁾,その安全性を確認したが,今回は対象を広げ,甘味料など6用途の天然添加物17品目中の重金属及びヒ素を分析し,その含有量を調査した.重金属については,第7版食品添加物公定書¹⁾に基づいた硫化ナトリウムによる一括試験を行ったほか,鉛,カドミウム,クロム,水銀を個別に定量した.本報ではその重金属試験の結果並びにヒ素を含む5元素の含有量の実態について報告する.

実 験

1. 試料 平成11年度に東京都食品環境指導センターより送付された甘味料,着色料,酸化防止剤,保存料,増粘安定剤,苦味料等の6用途の天然添加物17品目47製品を試料とした.その内訳は表1に示した.

2. 試薬 硫酸,硝酸(比重1.42),塩酸,硝酸マグネ

表1. 調査試料

用途	品名	形態	試料数
甘味料	カンゾウ抽出物	粉末	9
	カンゾウ末	粉末	1
	ステビア抽出物	粉末	10
	ステビア末	粉末	1
	糖転移ステビア*	粉末	3
着色料	ウコン色素	液体	1
	ウコン色素	粉末	1
	カカオ色素	粉末	3
	クロロフィル	液体	2
	コウリヤン色素	粉末	3
	デュナリエラカロテン	液体	2
酸化防止剤	カテキン	粉末	1
	チャ抽出物	粉末	3
	生コーヒー豆抽出物	液体	1
増粘安定剤	アラビアガム	粉末	3
保存料	しらこたん白抽出物	粉末	1
	-ポリリシン	粉末	1
苦味料等	カフェイン(抽出物)	粉末	1
計			47

*: -グルコシルトランスフェラーゼ処理ステビア又はフルクトシルトランスフェラーゼ処理ステビア

シウム,エタノール,よう化カリウム,水酸化ナトリウム:特級.水銀測定用添加剤B及びM:日本インスツルメンツ(株)製.テトラヒドロほう酸ナトリウム:和光純薬工業(株)製原子吸光分析用.鉛,カドミウム,クロム,ヒ素,銅の各標準液:関東化学(株)製原子吸光分析用(各1,000 mg/L).水銀標準液:和光純薬工業(株)製原子吸光分析用(100 mg/L).硝酸(1/2),硝酸(1/40),

* 東京都立衛生研究所生活科学部食品添加物研究科 169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

* The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health
3-24-1, Hyakunincho, Shinjuku-ku, Tokyo, 169-0073 Japan

硝酸(1/100), 塩酸(1/4): 硝酸又は塩酸をそれぞれ蒸留水で2倍, 40倍, 100倍, 4倍に希釈して用いた.

3. 装置 原子吸光度計: (株)日立製作所製Z-5300型(水素化物発生装置HFS-3型付), ICP発光分光分析装置: サーモジャーレルアッシュ社製ポリスキャン61ESS型, 水銀測定装置: 日本インストルメンツ(株)製マーキュリーSP-3D型, マイクロ波式分解装置: CEM社製MDS-2000型.

4. 分析法

1) 重金属試験 第7版食品添加物公定書¹⁾(以下公定書と略す)の重金属試験法に従った.

2) 鉛, カドミウム 試料2gを磁製のるつぼに精密に量り, 硫酸2mlを加えて潤し, 徐々に加熱して硫酸の蒸気がほとんど発生しなくなった後, 電気炉に入れ, 580℃で12時間加熱して灰化した. 残留物に硝酸(1/100)10mlを加え, 沸騰水浴上で2分間加温して溶かした後, 蒸発した分を補って10.0mlとし, これを試験溶液とした. 不溶物がある場合は0.45μmのプレフィルターでろ過した. 標準溶液は, 鉛及びカドミウム標準液をそれぞれ硝酸(1/100)で希釈して, 鉛が0.1, 0.2, 0.3, 0.4μg/ml, カドミウムが0.02, 0.04, 0.1, 0.2μg/mlとなるように調製した. 硝酸(1/100)をブランクとして標準溶液であらかじめフレイム原子吸光度法により吸光度を測定して検量線を作成し, 試験溶液の定量を行った.

3) クロム 試料0.5gを精密に量り, 硝酸(1/2)10mlを加え, マイクロ波式分解装置で30分間加熱して分解した後, 蒸留水を加えて200.0mlとし, これを試験溶液とした. 不溶物がある場合は0.45μmのプレフィルターでろ過した. 標準溶液はクロム標準液を硝酸(1/40)で10μg/mlとなるように希釈して調製した. 硝酸(1/40)をブランクとして標準溶液との2点であらかじめICP発光分光分析法により発光強度を測定して検量線を作成し, 試験溶液の定量を行った.

4) 水銀 水銀は前報³⁾に従って金アマルガム原子吸光度法により定量した.

5) ヒ素 試料1gを磁製のるつぼに精密に量り, 硝酸マグネシウムのエタノール溶液(1/50)20mlを加え, エタノールに点火して燃焼させた後, 電気炉に入れ, 徐々に温度を上げて500℃で10時間加熱して灰化した. 炭化物が残る場合は少量の硝酸マグネシウムのエタノール溶液(1/50)で潤し, 530℃で5時間加熱して灰化した. 残留物に塩酸(1/4)10mlを加え, 沸騰水浴上で加温して溶かし, 必要があればろ過して蒸留水で

50.0mlとし, 試料溶液とした. 試料溶液10.0mlに塩酸5ml及び20%よう化カリウム溶液2.5mlを加え, 蒸留水で25.0mlとし, これを試験溶液とした. 標準溶液はヒ素標準液を蒸留水で0.1μg/mlとなるように希釈して調製した. 蒸留水をブランクとして標準溶液0.20, 1.0, 2.0mlを試料溶液と同様に操作して得た液であらかじめ水素化物原子吸光度法により吸光度を測定して検量線を作成し, 試験溶液の定量を行った.

結果及び考察

天然添加物17品目47製品について行った重金属試験の結果及び5元素の定量結果を表2に示した.

1. 重金属試験 重金属試験は, 今回公定書に収載されたウコン色素, クロロフィル, デュナリエラカロテン, アラビアガムについてはそれぞれの規格値(ウコン色素から順に40, 40, 20, 40μg/g)を限度として行った. 公定書規格のない他の品目については, 公定書でほとんどの添加物に設定されている規格値(以下一般規格値と略す)の20μg/gを限度として行った. ただし, 日本食品添加物協会の自主規格⁴⁾がある品目で, 20μg/gより厳しい規格値が設定されている品目(カンゾウ抽出物: 10μg/g)については, その規格値を限度として行った. 試験の結果, 表2のNo.32, 34のコウリャン色素とNo.37のカテキンで設定限度の20μg/gを超える製品があった. その他はすべて設定限度以下であった. コウリャン色素には日本食品添加物協会の自主規格⁴⁾があり, その規格値も20μg/gである. No.32と34の2製品はこの自主規格⁴⁾に適合しなかった. カテキンには自主規格⁴⁾は定められていない. なお, 20μg/gを超えた3製品はいずれも40μg/g以下であった. また, 原因元素については経験上銅の可能性が高いことがわかっているので, 前記の4.分析法3)クロムの方法に従ってICP発光分光分析法により銅の定量を行った. その結果, No.32, 34, 37の製品からそれぞれ29, 34, 40μg/gの銅が検出され, これが原因元素であることを確認した. 日本人の栄養所要量・食事摂取基準⁵⁾によれば, 成人1日当たりの銅の許容上限摂取量は9mgである. 添加物として使用されることを考慮すれば, 3製品中の銅の量は食品衛生上問題ないと考えられる.

2. 鉛 フレイム原子吸光度法による検量線の相関係数は0.9998であり, 表2のNo.26のウコン色素1.00gに鉛2μgを添加して求めた回収率の平均値は88%, 変動係数は7.8%(n=6)であった. また, 定量限界は0.5μg/gであった.

鉛は47製品中5製品から0.7~1.8μg/gの範囲で検出

表2. 天然添加物中の重金属及びヒ素含有量

No.	品名	重金属試験	鉛	カドミウム	クロム	水銀	ヒ素
		μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g	μg/g
1	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	0.6
2	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	ND
3	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	ND
4	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	ND
5	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	0.2
6	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	0.2
7	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	ND
8	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	ND
9	カンゾウ抽出物	10以下	ND	ND	ND	ND	ND
10	カンゾウ末	20以下	ND	ND	9	ND	0.4
11	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
12	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
13	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
14	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
15	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
16	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
17	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
18	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	0.03	ND
19	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
20	ステビア抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
21	ステビア末	20以下	0.7	0.6	12	0.03	0.6
22	糖転移ステビア	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
23	糖転移ステビア	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
24	糖転移ステビア	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
25	ウコン色素	40以下	ND	ND	ND	ND	ND
26	ウコン色素	40以下	1.6	ND	ND	ND	ND
27	カカオ色素	20以下	1.1	0.2	9	ND	ND
28	カカオ色素	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
29	カカオ色素	20以下	ND	ND	ND	ND	0.2
30	クロロフィル	40以下	ND	ND	ND	ND	0.2
31	クロロフィル	40以下	1.3	ND	ND	ND	ND
32	コウリヤン色素	20<, 40以下	ND	ND	35	0.14	ND
33	コウリヤン色素	20以下	ND	ND	18	0.02	ND
34	コウリヤン色素	20<, 40以下	1.8	ND	ND	0.07	0.2
35	デュナリエラカロテン	20以下	ND	ND	ND	ND	0.3
36	デュナリエラカロテン	20以下	ND	ND	ND	ND	0.5
37	カテキン	20<, 40以下	ND	ND	ND	ND	ND
38	チャ抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
39	チャ抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
40	チャ抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
41	生コーヒー豆抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
42	アラビアガム	40以下	ND	ND	ND	ND	ND
43	アラビアガム	40以下	ND	ND	ND	ND	ND
44	アラビアガム	40以下	ND	ND	ND	ND	ND
45	しらこたん白抽出物	20以下	ND	ND	ND	ND	0.4
46	-ポリリシン	20以下	ND	ND	ND	ND	ND
47	カフェイン(抽出物)	20以下	ND	ND	ND	ND	ND

重金属試験：カンゾウ抽出物は日本食品添加物協会自主規格，ウコン色素，クロロフィル，デュナリエラカロテン，アラビアガムは第7版食品添加物公定書規格の規格値を限度として行った。その他の品目は第7版食品添加物公定書の一般規格値を限度として行った。

ND：鉛； 0.5 μg/g，カドミウム； 0.1 μg/g，クロム； 5 μg/g，水銀； 0.01 μg/g，ヒ素； 0.1 μg/g

された。公定書における鉛の一般規格値は $10 \mu\text{g/g}$ である。今回公定書に収載されたウコン色素、クロロフィル、デュナリエラカロテン、アラビアガムについてもこの規格値が設定されている。ただし、FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会では、国際規格の鉛の一般規格値を、今後、 2mg/kg に低減していくと決定している⁶⁾。今回調査した47製品中の鉛の含有量はすべてこれらの規格値以下であった。

3. カドミウム フレーム原子吸光光度法による検量線の相関係数は1.0000であり、表2のNo.37のカテキン 2.00g にカドミウム $1 \mu\text{g}$ を添加して求めた回収率の平均値は95%、変動係数は0.81% ($n=6$)であった。また、定量限界は $0.1 \mu\text{g/g}$ であった。

カドミウムは47製品中2製品から 0.2 及び $0.6 \mu\text{g/g}$ 検出された。公定書ではカドミウムの個別規格値は設定されていない。国際規格では 1mg/kg という一般規格値が設定される予定である⁶⁾。今回調査した47製品中のカドミウムの含有量はすべて 1mg/kg 以下であった。

4. クロム ICP発光分光分析法による2点検量線で、クロムの $10 \mu\text{g/ml}$ 溶液を6回繰り返して測定した時の平均値は $10.1 \mu\text{g/ml}$ 、変動係数は0.51%であった。また、表2のNo.34のコウリヤン色素 0.50g にクロム $5 \mu\text{g}$ を添加して求めた回収率の平均値は98%、変動係数は3.2% ($n=6$)であった。定量限界は $5 \mu\text{g/g}$ であった。

クロムは47製品中5製品から $9 \sim 35 \mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。公定書では合成着色料の一部にクロムの規格値が設定されている。今回最大値の $35 \mu\text{g/g}$ が検出された製品はNo.32のコウリヤン色素で、合成着色料の規格値(食用緑色3号、青色1号： $50 \mu\text{g/g}$)を超える値ではなかったが、一般に天然着色料は合成着色料に比較して食品への添加量が多いことを考えると、今後も安全性を確認していく必要があると思われる。なお、国際規格ではクロムの一般規格値は設定されていない。

5. 水銀 金アマルガム原子吸光光度法による検量線の相関係数は1.0000であり、表2のNo.41の生コーヒー豆抽出物 0.10g に水銀 5ng を添加して求めた回収率の平均値は106%、変動係数は0.41% ($n=6$)であった。また、定量限界は $0.01 \mu\text{g/g}$ であった。

水銀は47製品中5製品から $0.02 \sim 0.14 \mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。国際規格ではカドミウムと同じ 1mg/kg という一般規格値が設定される予定である⁶⁾。水銀の含有量はすべて 1mg/kg 以下であった。

6. ヒ素 水素化物原子吸光光度法による検量線の相関

係数は0.9998であり、表2のNo.10のカンゾウ末 1.00g にヒ素 $0.5 \mu\text{g}$ を添加して求めた回収率の平均値は94%、変動係数は1.6% ($n=6$)であった。また、定量限界は $0.1 \mu\text{g/g}$ であった。

ヒ素は47製品中11製品から $0.2 \sim 0.6 \mu\text{g/g}$ の範囲で検出された。公定書におけるヒ素の一般規格値は As_2O_3 として $4.0 \mu\text{g/g}$ である。今回公定書に収載されたウコン色素、クロロフィル、デュナリエラカロテン、アラビアガムについてもこの規格値が設定されている。国際規格の一般規格値はAsとして 3mg/kg である。ヒ素の含有量はすべてこれらの規格値以下であった。なお、FAO/WHO合同食品添加物専門家委員会では、国際規格のヒ素の規格値は、今後、必要と考えられる場合にのみ設定していくと決定している⁶⁾。

ま と め

天然添加物中の重金属及びヒ素の含有量を調査する目的で、甘味料など6用途の天然添加物17品目47製品について重金属試験¹⁾を行ったほか、鉛、カドミウム、クロム、水銀、ヒ素を定量した。重金属試験¹⁾の結果では、コウリヤン色素3製品中2製品が日本食品添加物協会の自主規格⁴⁾に適合しなかった。この2製品からは銅がそれぞれ $29, 34 \mu\text{g/g}$ 検出されたが、成人1日当たりの銅の許容上限摂取量は 9mg であり⁵⁾、添加物として使用されることを考慮すれば、2製品中の銅の量は食品衛生上問題ないと考えられる。また、鉛、カドミウム、クロム、水銀、ヒ素の最高検出量はそれぞれ $1.8 \mu\text{g/g}$ 、 $0.6 \mu\text{g/g}$ 、 $35 \mu\text{g/g}$ 、 $0.14 \mu\text{g/g}$ 、 $0.6 \mu\text{g/g}$ であった。これら5元素の含有量を公定書及び国際規格の個別規格値又は一般規格値と比較したが、いずれもこれらの規格値以下であり、衛生行政上問題となるものはなかった。

文 献

- 1) 第7版食品添加物公定書, 1999, 日本食品添加物協会, 東京.
- 2) 第六版食品添加物公定書, 1992, 日本食品添加物協会, 東京.
- 3) 安野哲子, 伊藤弘一, 萩原輝彦, 他: 東京衛研年報, 49, 162-167, 1998.
- 4) 第二版化学的合成品以外の食品添加物自主規格, 1993, 日本食品添加物協会, 東京.
- 5) 第六次改定日本人の栄養所要量・食事摂取基準, 152-155, 1999, 第一出版, 東京.
- 6) JAFAN, 19, 93-107, 1999, 日本食品添加物協会, 東京.