

ミネラル補給を目的とした健康食品に用いられるミネラル素材の品質調査

安野 哲子*, 植松 洋子*, 萩原 輝彦*², 榑 島 順一郎*,
鈴木 公美*, 福森 信隆*³, 荒木 理江*⁴, 萩野 周三*², 伊藤 弘一*

Survey on Quality of Mineral Suppliers Used as Ingredients of Mineral Supplements

Tetsuko YASUNO*, Yoko UEMATSU*, Teruhiko HAGIWARA*², Junichiro KABASHIMA*,
Kumi SUZUKI*, Nobutaka FUKUMORI*³, Rie ARAKI*⁴, Shuzo OGINO*² and Koichi ITO*

Keywords : サプリメント supplement, 既存添加物 existing food additive, ミネラル強化酵母 mineral enriched yeast, カルシウム calcium, 亜鉛 zinc, クロム chromium, セレン selenium, 鉛 lead, カドミウム cadmium, ヒ素 arsenic

緒 言

近年ミネラルの補給を目的とした健康食品が市場をにぎわしている。国民栄養調査で摂取量不足が指摘されているカルシウムの補給には、ミネラル素材として既存添加物(天然添加物)がよく用いられているが、わが国ではまだこれらの食品添加物に規格が制定されておらず、品質の実態が明らかでない。また、第六次改定日本人の栄養所要量¹⁾では、亜鉛、クロム、セレンなどの微量ミネラルについて新たに食事摂取基準が設けられたが、これらの補給には、使用できる食品添加物が限られていることもあって、食品素材のミネラル強化酵母がよく用いられている。これは酵母に無機ミネラルを取り込ませて有機ミネラルとしたものであるといわれているが、やはりその品質の実態が明らかでない。そこで、これらのミネラル素材について品質の実態調査を行った。本報では、ミネラル素材中の主成分ミネラル及び不純物を分析した結果について報告する。

実 験

1. 試料

平成12~15年度に食品機動監視班より送付されたカルシウムを主成分とする既存添加物6種類11製品及びミネラル強化酵母3種類8製品を試料とした。試料の内訳は表1に示した。

2. 試薬、標準液

硝酸(比重1.42)、酸化亜鉛:和光純薬工業(株)製試薬特級、硝酸(1→2)、硝酸(1→10)、硝酸(1→100):硝酸(比重1.42)を水でそれぞれ2倍、10倍、100倍に希釈して用いた。カルシウム、リン、亜鉛、クロム、セレン、鉛、

カドミウム、ヒ素の各標準液:関東化学(株)製原子吸光分析用1,000 mg/L

3. 装置

マイクロ波式分解装置:CEM社製MDS-2000型、ICP発光分光分析計:サーモジャーレルアッシュ社製IRIS Advantage、高速冷却遠心機:(株)トミー精工製GRX-250、X線回折装置:(株)リガク製RINT-2500V、走査型電子顕微鏡:日立製S-800、X線分析装置付透過型電子顕微鏡:日立製H-7000

表1. 試料

ミネラル素材	種 類	試料数
既存添加物	貝殻焼成カルシウム	1
	骨焼成カルシウム	3
	造礁サンゴ焼成カルシウム	1
	乳清焼成カルシウム	1
	貝殻未焼成カルシウム	2
	骨未焼成カルシウム	3
ミネラル強化酵母	亜鉛酵母	4
	クロム酵母	2
	セレン酵母	2
		計 19

4. 分析方法

1) 既存添加物

(1) カルシウム、リン 焼成品は、試料0.5 gを精密に量り、硝酸(1→10) 20 mLを加えて溶かし、更に水を加えて正確に200 mLとし、不溶物があれば0.45 μmのプレフィルタ

* 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

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

*2 東京都健康安全研究センター医薬品部微量分析研究科

*3 東京都健康安全研究センター環境保健部病理研究科

*4 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科

一でろ過して、これを試料溶液とした。試料溶液を硝酸(1→100)で250倍に希釈して試験溶液とし、ICP発光分光分析法により定量した。未焼成品は、試料0.5 gを精密に量り、硝酸(1→2) 10 mL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、水を加えて正確に200 mLとし、以下焼成品と同様に処理して試料溶液及び試験溶液を調製し、ICP発光分光分析法により定量した。標準溶液は、カルシウム及びリン標準液を硝酸(1→100)で希釈して、カルシウム5 µg/mL、リン2 µg/mLの混合標準溶液を調製した。硝酸(1→100)をブランクとして混合標準溶液との2点であらかじめ発光強度を測定し、検量線を作成して、試験溶液の定量を行った。

(2) 鉛、カドミウム 焼成品、未焼成品とも(1)の試料溶液を用い、ICP発光分光分析法により定量した。標準溶液は、鉛及びカドミウム標準液を硝酸(1→100)で希釈して、各1 µg/mLの混合標準溶液を調製した。硝酸(1→100)をブランクとして混合標準溶液との2点であらかじめ発光強度を測定し、検量線を作成して、試料溶液の定量を行った。

(3) ヒ素 第7版食品添加物公定書一般試験法のヒ素試験法(装置B)²⁾に準じて行った。ただし、試料の採取量は1.0 gとし、焼成品は食品添加物のリン酸三カルシウムの方法³⁾により、未焼成品は一般試験法の第3法²⁾によって検液を調製した。

2) ミネラル強化酵母

(1) 亜鉛、クロム、セレン 含有量: 1)の(1)の未焼成品と同様に処理して試料溶液を調製した。含有量に応じて試料溶液を硝酸(1→100)で1~100倍に希釈して試験溶液とし、ICP発光分光分析法により定量した。標準溶液は、亜鉛、クロム及びセレン標準液を硝酸(1→100)で希釈して、各1 µg/mLの混合標準溶液を調製した。硝酸(1→100)をブランクとして混合標準溶液との2点であらかじめ発光強度を測定し、検量線を作成して、試験溶液の定量を行った。溶出量: 試料2.5 gを精密に量り、水25 mLを正確に加えてよく混和した後、10分間ゆっくり振とうした。次いで高速冷却遠心機(20°C, 40,000 g, 1時間)にかけて分離させ、上澄液を0.45 µmのプレフィルターでろ過して、これを溶出液とした。溶出量に応じて溶出液を硝酸(1→100)で100~1,000倍に希釈して試験溶液とし、含有量の場合と同様にICP発光分光分析法により定量した。

(2) 鉛、カドミウム、ヒ素 1)の未焼成品と同じ方法で行った。

(3) 走査型電子顕微鏡による観察 両面テープを貼り付けたアルミ製の試料台の上に綿棒を用いて試料をふりかけ、できるだけ均一に分散させた。十分に乾燥した後、イオンスパッター装置で白金・パラジウムの金属被膜を作り、加速電圧15 kVで立体表面構造を観察した。

(4) X線回折測定条件 X線: Cu K_{α1}/40 kV/100 mA, カウンタ: SC, スキャンスピード: 2°/min, スキャンステップ: 0.01°, 走査軸: 2θ/θ, 走査範囲: 10~70°, 試料台回転速度: 20.00 rpm

(5) X線による元素分析 支持膜を張ったグリッドに試料をふりかけ、電子線による飛散を防止するためカーボンで蒸着した後、加速電圧75 kVで走査透過像の元素分析を行った。

結果と考察

1. 既存添加物

1) 主成分ミネラル 貝殻焼成カルシウム及び造礁サンゴ焼成カルシウムは酸化カルシウムが主成分であり、骨焼成カルシウムはリン酸カルシウムが、乳清焼成カルシウムはリン酸三カルシウムが主成分である⁴⁾。また、貝殻未焼成カルシウムは炭酸カルシウムが、骨未焼成カルシウムはリン酸カルシウムが主成分である⁴⁾。そこで、これら既存添加物の主成分ミネラルであるカルシウムとリンを分析して、その結果を表2に示した。既存添加物名簿収載品目リスト注解書⁵⁾には、貝殻焼成カルシウムのカルシウム含有量は約64~70%、骨焼成カルシウムは37%以上、貝殻未焼成カルシウムは38~39%、骨未焼成カルシウムは30%以上とある。試料の分析結果はそれぞれ順に69.6%、38.2~39.7%、38.2~39.4%、33.5~34.7%であり、リスト注解書の値とよく合致した。また、試料に用いた6種類の既存添加物には、わが国ではまだ規格が制定されていないが、貝殻焼成カルシウムに日本食品添加物協会の自主規格⁶⁾が、骨未焼成カルシウムにFAO/WHO規格⁷⁾があり、自主規格の含量規定は酸化カルシウム(CaO=56.08)が91.0%以上、FAO/WHO規格の含量規定はカルシウムが30~40%、リンが五酸化リン(P₂O₅=141.94)として32%以上となっている。試料の貝殻焼成カルシウムは、カルシウム含有量を酸化カルシウムに換算すると97.4%となり、骨未焼成カルシウムは、前述のとおりカルシウム含有量は33.5~34.7%であり、リン含有量を五酸化リンに換算すると36.4~37.8%となって、いずれも規格の含量規定に適合した。

2) 不純物 原材料及び製造装置に由来する有害性不純物として鉛、カドミウム、ヒ素を分析し、その結果を表2に示した。1)で述べた貝殻焼成カルシウムの自主規格⁶⁾には重金属とヒ素についても規格値があり、重金属はPbとして20 µg/g以下、ヒ素はAs₂O₃として4.0 µg/g以下とされている。骨未焼成カルシウムのFAO/WHO規格⁷⁾では、鉛は10 mg/kg以下、ヒ素は3 mg/kg以下である。分析の結果全試料とも鉛は10 µg/g以下、カドミウムは1 µg/g以下、ヒ素はAs₂O₃として2 µg/g以下で、自主規格やFAO/WHO規格の規格値を超えるような試料はなかった。

2. ミネラル強化酵母

1) 主成分ミネラルの含有量 亜鉛酵母、クロム酵母、セレン酵母の主成分ミネラルである亜鉛、クロム、セレンを分析して、その結果を表3に示した。強化されたミネラルの含有量は亜鉛5,400~120,000 µg/g、クロム2,000~2,500 µg/g、セレン1,000~1,300 µg/gであり、いずれもメーカーの表示量に近似していた。しかし、クロム酵母とセレン酵母の各1

試料から亜鉛が230 µg/gと250 µg/g検出されており、これらは同一メーカーの製品であることから、メーカーによって製品の純度に差があること、また、意図しないミネラルをも摂取する可能性のあることが示唆された。

表2. 既存添加物の主成分ミネラル及び不純物含有量

試料	カルシウム	リン
	%	%
貝殻焼成カルシウム	69.6	≤0.5
骨焼成カルシウム 1	38.2	17.8
骨焼成カルシウム 2	38.2	17.7
骨焼成カルシウム 3	39.7	18.6
造礁サンゴ焼成カルシウム	47.6	≤0.5
乳清焼成カルシウム	37.8	19.3
貝殻未焼成カルシウム 1	38.2	≤0.5
貝殻未焼成カルシウム 2	39.4	≤0.5
骨未焼成カルシウム 1	34.7	16.5
骨未焼成カルシウム 2	34.3	16.3
骨未焼成カルシウム 3	33.5	15.9

全試料：鉛≤10 µg/g, カドミウム≤1 µg/g,
ヒ素 (As₂O₃として) ≤2 µg/g

2) 主成分ミネラルの溶出量 ミネラル強化酵母は、ミネラルが酵母のアミノ酸や蛋白質と結合した有機ミネラルであるため体内吸収性が高く、また、無機ミネラルより作用が穏やかで徐々に吸収されるため安全性も高いといわれている⁸⁾。メーカーでは、ミネラル強化酵母を製造するときに原料として用いた無機ミネラルがどの程度酵母に取り込まれたかをチェックするために、製品中のミネラル含有量と水への溶出量を定量して比較しているという。そこで、酵母に取り込まれずに残っている無機ミネラル量を調べる

ために、試料について溶出量を定量し、その結果を表3に示した。亜鉛酵母、クロム酵母、セレン酵母における亜鉛、クロム、セレンの溶出量は、それぞれ含有量の1.7~84%、21~90%、11~22%であった。試料の中には大部分が水に溶けて遠心分離後の残さが極端に少ない酵母エキス様のものであった。表3の亜鉛酵母3、クロム酵母1、セレン酵母1がそれで、ともに同一メーカーの製品であった。これら3試料を走査型電子顕微鏡により観察したところ、他メーカーの製品に比較して細胞壁が壊れたり薄い膜状になっていることがわかった。クロム酵母1及び比較のための亜鉛酵母2を写真1と2に示した。今回適用した溶出量の分析方法では、試験溶液からアミノ酸やペプチドなど低分子量の有機物を完全に分離して除去することができないため、酵母エキス様の水溶性の製品については、溶出量として得られた値が低分子量の有機ミネラルのものか無機ミネラルのものか特定できなかった。

3) X線分析結果 酵母に取り込まれずに残って混在している無機ミネラルについて化合物情報を得るためにX線回折分析を行った。その結果、表3の亜鉛酵母4において酸化亜鉛の存在が推測されるX線回折図形が得られ、この回折図形を図1に、試料の走査型電子顕微鏡による写真を写真3に示した。この試料については無機ミネラルとして食品添加物の硫酸亜鉛を使用しているというメーカー情報を入手していたので、透過型電子顕微鏡で酵母表面に観察される物質の元素分析を試みたが、硫酸塩なら検出されるはずのイオウが検出されず、X線回折分析と同様の結果を得た。この試料は溶出量の対含有量%が1.7%と最も少なかったが、酸化亜鉛は水に溶けにくいいため、混在していても今回適用した溶出量の分析方法ではほとんど溶出せず、酵母と結合した有機ミネラルであると誤って判断される危険性がある。また、酵母に硫酸亜鉛ではなく酸化亜鉛を混合しただけの製品である可能性も否定できない。

4) 不純物 既存添加物と同様に、原材料及び製造装置に由来する有害性不純物の鉛、カドミウム、ヒ素を分析して、その結果を表3に示した。全試料とも鉛は10 µg/g以下、カドミウムは1 µg/g以下、ヒ素はAs₂O₃として2 µg/g以下で、

表3. ミネラル強化酵母の主成分ミネラル及び不純物含有量

試料	亜鉛		クロム		セレン		鉛	カドミウム	ヒ素
	含有量	溶出量	含有量	溶出量	含有量	溶出量			
	µg/g	対含有量%	µg/g	対含有量%	µg/g	対含有量%			
亜鉛酵母 1	5,400	20	≤2		≤40		≤10	≤1	≤2
亜鉛酵母 2	23,000	6.1	≤2		≤40		≤10	≤1	≤2
亜鉛酵母 3	58,000	84	≤2		≤40		≤10	≤1	≤2
亜鉛酵母 4	120,000	1.7	≤2		≤40		≤10	≤1	≤2
クロム酵母 1	≤20		2,000	90	≤40		≤10	≤1	≤2
クロム酵母 2	230		2,500	21	≤40		≤10	≤1	≤2
セレン酵母 1	≤20		≤2		1,000	11	≤10	≤1	≤2
セレン酵母 2	250		≤2		1,300	22	≤10	≤1	≤2

ヒ素 : As₂O₃として

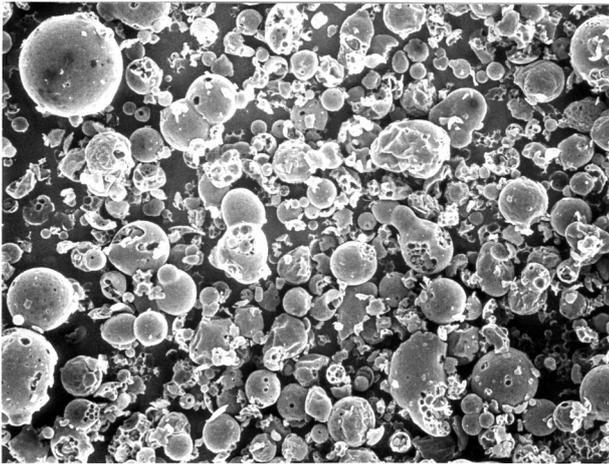


写真1. クロム酵母 1

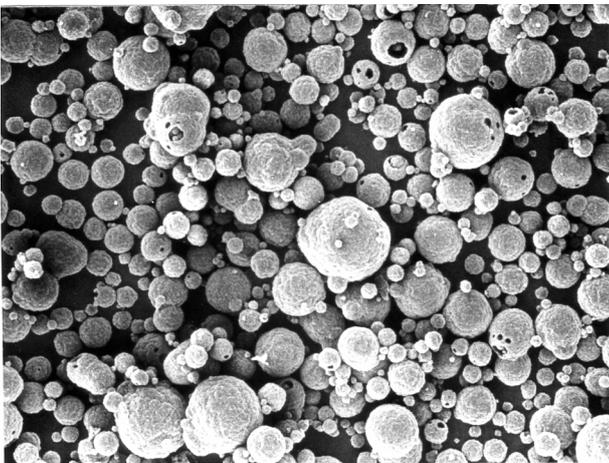


写真2. 亜鉛酵母 2

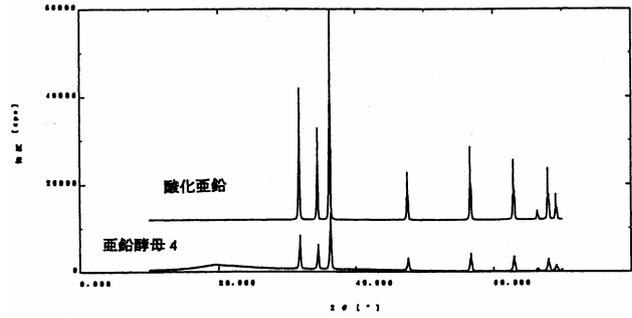


図1. 亜鉛酵母 4及び酸化亜鉛のX線回折図形

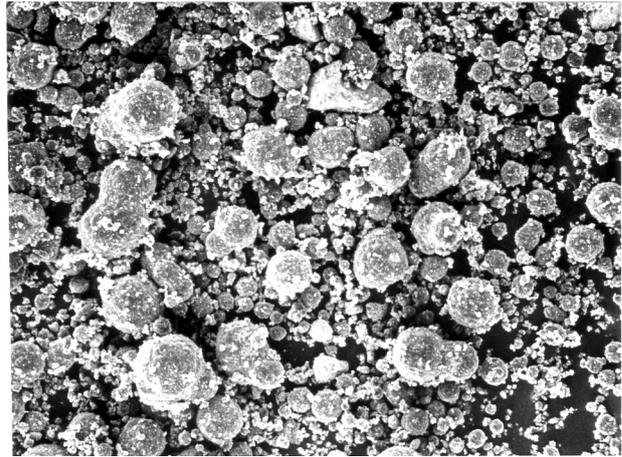


写真3. 亜鉛酵母 4

文 献

- 1) 健康・栄養情報研究会編, 第六次改定日本人の栄養所要量食事摂取基準, 1999, 第一出版, 東京.
- 2) 第7版食品添加物公定書厚生省復刻版, 56-59, 1999, 日本食品添加物協会, 東京.
- 3) 第7版食品添加物公定書厚生省復刻版, 481, 1999, 日本食品添加物協会, 東京.
- 4) 厚生省生活衛生局長通知衛化第56号別添1 既存添加物名簿収載品目リスト, 5月23日, 1996.
- 5) 日本食品添加物協会技術委員会編, 既存添加物名簿収載品目リスト注解書, 1999, 日本食品添加物協会, 東京.
- 6) 日本食品添加物協会自主規格専門委員会編, 第三版既存添加物自主規格, 114, 2002, 日本食品添加物協会, 東京.
- 7) *Food and Nutrition Paper*, 52, 207-211, 1992, FAO, Rome.
- 8) 食品と開発, 38 (5), 43-49, 2003, CMP ジャパン, 東京.
- 9) 厚生労働省健康局長通知健発第1228001号別添「日本人の食事摂取基準(2005年版)」の概要(日本人の栄養所要量—食事摂取基準—策定検討会報告書抜粋), 12月28日, 2004.

日本人の食事摂取基準⁹⁾に示されている亜鉛, クロム, セレンの摂取量相当分をミネラル強化酵母から摂取したとしても, 直ちに食品衛生上の問題が生じる可能性は低いと考えられる.

ま と め

カルシウムを主成分とする既存添加物6種類及びミネラル強化酵母3種類の計19製品について主成分ミネラル及び不純物を分析した. 主成分ミネラルの含有量は公表値又はメーカーが呈示している値によく近似していた. 有害性不純物の鉛, カドミウム, ヒ素の含有量も食品衛生上問題となるような値ではなかった. ただし, ミネラル強化酵母には水溶性のものから酵母と無機ミネラルの混合品のようなもので多様な種類があつて, 含有ミネラルが有機ミネラルか無機ミネラルかを同一の方法で調べるのは困難であつた. 品質や安全性を確保するため, 製造基準や規格の早期整備が望まれる.

(本調査は広域監視部の先行調査「既存添加物等における有害物質の含有実態調査」及び「ミネラル補給用健康食品の流通実態調査及び含有量調査」の一部として実施した.)