

なお同一試料を同一行程で抽出，クリーンアップ後二分し，TMS 化法とブチルエステル化法により定量を行ったところ，両者の値はよく一致した。標準のクロマトグラムを図2に示した。

本法による各有機酸の定量限界は10 μ g/gであった。

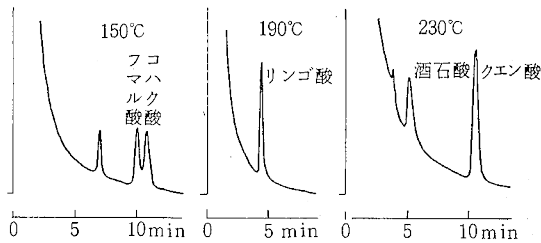


図2 有機酸のガスクロマトグラム

ロ. 各食品群に有機酸を添加した時の回収率を表2に示した。第4群及び第5群に添加したフマル酸が減少し，リンゴ酸が増加したことから，フマル酸がリンゴ酸に変化したのではないかと疑いが持たれた。そこで，第4群にフマル酸を単独で1000 μ g/g 添加したところ，表3に示すように，フマル酸のリンゴ酸への変化が確認された。また，試料を100 $^{\circ}$ C，20分加熱した後フマル酸を添加した場合，フマル酸の回収率は97%と変化が見られなかったことから，酵素（フマラーゼ）による反応と推定された。

表2 有機酸の添加回収率 (200 μ g/g 添加)

食品群	回収率 (%)				
	フマル酸	コハク酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸
1	87	101	118	84	117*
2	97	100	86*	103	105**
3	100	98	100*	113	111*
4	39	87	175	119	109
5	29	116	174	110	95
6	54	101	111	117	126*

* 1000 μ g/g 添加 ** 5000 μ g/g 添加

表3 フマル酸添加時の変化 (μ g/g)

	添加前	添加濃度	添加後
フマル酸	0	1,000	370
リンゴ酸	46	0	840

フマラーゼの影響を除くために阻害剤の検討を行った。阻害剤としては，Cl⁻，Br⁻，I⁻，SCN⁻ があげられているが，NaCl を用いてフマル酸の回収率に及ぼす影響について検討したのが表4である。NaCl 濃度10%でフマル酸は96%回収され，フマラーゼはほぼ完全に抑制された。

表4 食塩濃度のフマル酸回収率に及ぼす影響

食塩濃度 (20ml) (%)	0.2	1.0	2.0	4.0	6.0	10.0
フマル酸回収率 (%)	62	72	81	82	90	96

実試料の分析にあたっては，フマル酸濃度も低くフマル酸とリンゴ酸は平衡状態にあるため，フマラーゼの影響はあまりないものと思われるが，動物組織の分析については注意が必要である。

2. フマル酸

各分担研究機関の試料につき，有機酸の分析法にしたがって操作し，試料中のフマル酸含量を求めた結果は表5に示す通りである。その結果，試料中のフマル酸含量はND~124 μ g/gであった。検出率は75%であった。

第1群については，16~46 μ g/g のフマル酸が検出された。最高と最低の差は約2.9倍であった。

第2群については，ND~35 μ g/g のフマル酸が検出された。

第3群については，40~98 μ g/g のフマル酸が検出された。最高と最低の差は約2.5倍であった。

第4群については，ND~124 μ g/g のフマル酸が検出された。

第5群については，ND~34 μ g/g のフマル酸が検出された。

第6群については，すべての試料からフマル酸が検出されなかった。

以上の測定結果に基づき，各群試料の一日喫食重量からフマル酸の一日総摂取量を算出すると表6の値が得られた。すなわち，第1群からのフマル酸の摂取量は4.4~12.5 μ gで，平均9.5 μ g，第2群は0~4.6 μ g，平均2.6 μ g，第3群は9.9~24.3 μ g，平均16.3 μ g，第4群は0~7.5 μ g，平均1.9 μ g，第5群は0~3.5 μ g，平均1.8 μ g，

表5 フマル酸の機関，食品群別含有量 (μ g/g)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群
札幌	45	ND	98	28	19	ND
仙台	46	17	54	17	16	ND
国衛試	32	15	64	17	15	ND
東京	16	20	57	ND	34	ND
山梨	46	13	49	ND	ND	ND
長野	42	34	52	20	ND	ND
名古屋	42	16	40	36	20	ND
大阪市	27	35	98	43	11	ND
大阪府	26	22	90	19	ND	ND
香川	41	32	67	124	32	ND
島根	27	11	57	24	30	ND
北九州	26	26	62	53	26	ND
平均	34.7	20.1	65.7	31.8	16.9	ND

表6 フマル酸の機関, 食品
群別摂取量 (mg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	摂取量
札幌	12.3	0	24.3	1.7	2.0	0	40.3
仙台	12.5	2.2	13.4	1.0	1.7	0	30.8
国衛試	8.7	2.0	15.8	1.0	1.6	0	29.1
東京	4.4	2.6	14.1	0	3.5	0	24.6
山梨	12.5	1.7	12.1	0	0	0	26.3
長野	11.4	4.4	12.9	1.2	0	0	29.9
名古屋	11.4	2.1	9.9	2.2	2.1	0	27.7
大阪市	7.4	4.6	24.3	2.6	1.1	0	40.0
大阪国	7.1	2.9	22.3	1.1	0	0	33.4
香川	11.2	4.2	16.6	7.5	3.3	0	42.8
島根	7.4	1.4	14.1	1.4	3.1	0	27.4
北九州	7.1	3.4	15.4	3.2	2.7	0	31.8
平均	9.5	2.6	16.3	1.9	1.8	0	32.0
標準偏差	2.6	1.3	4.6	1.9	1.2	0	5.7

第6群は0mgであった。

摂取量は各群の平均値でみると第3群(野菜類, 茸類, 海藻類)が最も高く, ついで第1群(穀類, 芋類, 豆類)第2群(果実類, 種実類)の順となる。

一日総摂取量については, 香川県が最も高く, 東京が最も低い値を示した。

以上の結果を総括すると, 各機関のフマル酸の一日総摂取量の平均値は32.0mgで, 第3群(野菜類, 茸類, 海藻類)の寄与率は約51%であった。

3. コハク酸

各分担研究機関の試料について, 有機酸の分析法に従って操作し, 試料中のコハク酸含量を求めた結果は表7に示す通りである。その結果, 試料中のコハク酸含量はND~615 $\mu\text{g/g}$ で, 検出率は, 72%であった。

第1群については, ND~36 $\mu\text{g/g}$ のコハク酸が検出された。

第2群については, 12~31 $\mu\text{g/g}$ のコハク酸が検出された。最高と最低の差は約2.6倍であった。

第3群については, 30~94 $\mu\text{g/g}$ のコハク酸が検出された。最高と最低の差は約3.1倍であった。

第4群については, ND~615 $\mu\text{g/g}$ のコハク酸が検出された。ただし, コハク酸が検出されなかったのは1試料のみであった。

第5群については, ND~82 $\mu\text{g/g}$ のコハク酸が検出された。ただし, 半数の試料からはコハク酸が検出されなかった。

第6群については, ND~10 $\mu\text{g/g}$ のコハク酸が検出された。ただし, コハク酸が検出されたのは, 2試料のみであった。

以上の測定結果に基づき, 各群試料の一日喫食重量からコハク酸の一日総摂取量を算出すると表8の値が得ら

表7 コハク酸の機関, 食品
群別含有量 ($\mu\text{g/g}$)

食品名 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群
札幌	20	24	52	69	ND	ND
仙台	14	22	47	130	ND	ND
国衛試	15	18	64	36	ND	ND
東京	16	29	94	410	16	ND
山梨	12	28	66	615	82	ND
長野	36	20	30	72	38	ND
名古屋	14	23	44	26	10	ND
大阪市	10	23	53	78	29	10
大阪国	ND	31	53	69	72	10
香川	12	20	43	90	ND	ND
島根	ND	12	59	ND	ND	ND
北九州	ND	31	39	16	ND	ND
平均	12.4	23.4	53.7	134.3	20.6	1.7
					ND<10	

表8 コハク酸の機関, 食品
群別摂取量 (mg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	摂取量
札幌	5.4	3.1	12.9	4.2	0	0	25.6
仙台	3.8	2.9	11.6	7.8	0	0	26.1
国衛試	4.1	2.3	15.8	2.2	0	0	24.4
東京	4.4	3.8	23.3	24.7	1.7	0	57.9
山梨	3.3	3.6	16.3	37.1	8.6	0	68.9
長野	9.8	2.6	7.4	4.3	4.0	0	28.1
名古屋	3.8	3.0	10.9	1.6	1.0	0	20.3
大阪市	2.7	3.0	13.1	4.7	3.0	1.0	27.5
大阪国	0	4.0	13.1	4.2	7.5	1.0	29.8
香川	3.3	2.6	10.6	5.4	0	0	21.9
島根	0	1.6	14.6	0	0	0	16.2
北九州	0	4.0	9.7	1.0	0	0	14.7
平均	3.4	3.0	13.3	8.1	2.2	0.2	30.1
標準偏差	2.6	0.7	3.9	10.7	2.9	0.4	15.7

れた。すなわち, 第1群からのコハク酸の摂取量は0~9.8mgで, 平均3.4mg, 第2群は1.6~4.0mg, 平均3.0mg, 第3群は7.4~23.3mg, 平均13.3mg, 第4群は0~37.1mg, 平均8.1mg, 第5群は0~8.6mg, 平均2.2mg, 第6群は0~1.0mg, 平均0.2mgであった。

摂取量は各群の平均値でみると第3群(野菜類, 茸類, 海藻類)が最も高く, ついで第4群(魚介類), 第1群の順となる。

一日総摂取量については, 山梨県が最も高く, 北九州が最も低い値を示した。

以上の結果を総括すると, 各機関のコハク酸の一日総摂取量の平均値は30.1mgで, 第3群(野菜類, 茸類, 海藻類)の寄与率は約44%であった。

4. リンゴ酸

各分担研究機関の試料について, 有機酸の分析法に従

って操作し、試料中のリンゴ酸含量を求めた結果は表9に示す通りである。その結果、試料中のリンゴ酸含量は10~2600 $\mu\text{g/g}$ で、すべての試料からリンゴ酸が検出された。

第1群については、115~332 $\mu\text{g/g}$ のリンゴ酸が検出された。最高と最低の差は約2.9倍であった。

第2群については、230~2,600 $\mu\text{g/g}$ のリンゴ酸が検出された。最高と最低の差は約11.3倍であった。

第3群については、1,010~1,540 $\mu\text{g/g}$ のリンゴ酸が検出された。最高と最低の差は約1.5倍であった。

第4群については、54~970 $\mu\text{g/g}$ のリンゴ酸が検出された。最高と最低の差は約18倍であった。

第5群については、43~136 $\mu\text{g/g}$ のリンゴ酸が検出された。最高と最低の差は約3.2倍であった。

第6群については、10~132 $\mu\text{g/g}$ のリンゴ酸が検出された。最高と最低の差は約13.2倍であった。

なお、第4群及び第5群の値については3で述べた理由により再検討の必要があると考えられる。

以上の測定結果に基づき、各群試料の一日喫食重量からリンゴ酸の一日総摂取量を算出すると表10の値が得られた。すなわち、第1群からのリンゴ酸の摂取量は31.3~90.4 mg で、平均67.6 mg 、第2群は30.0~338.8 mg 、平均264.8 mg 、第3群は250.1~381.3 mg 、平均300.8 mg 、第4群は3.3~58.5 mg 、平均10.9 mg 、第5群は4.5~14.2 mg 、平均9.7 mg 、第6群は1.0~13.2 mg 、平均4.2 mg であった。

摂取量は各群の平均値でみると第3群(野菜類, 茸類, 海藻類)が最も高く、つづいて第2群, 第1群の順となる。

一日総摂取量については、仙台が最も高く、山梨が最も低い値を示した。

以上の結果を総括すると、各機関のリンゴ酸の一日総

表9 リンゴ酸の機関, 食品群別含有量(μg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群
札幌	290	1,530	1,360	130	92	20
仙台	324	2,200	1,540	90	110	18
国衛試	295	2,210	1,090	87	79	23
東京	115	1,780	1,040	54	116	15
山梨	283	230	1,180	110	136	30
長野	260	2,530	1,160	120	46	15
名古屋	332	2,170	1,170	168	107	110
大阪市	165	2,600	1,010	85	43	21
大阪国	196	2,520	1,260	86	74	77
香川	290	1,830	1,340	970	129	132
島根	267	2,600	1,140	115	133	30
北九州	159	2,180	1,290	149	52	10
平均	248.0	2,032	1,215	180.3	93.1	41.8

表10 リンゴ酸の機関, 食品群摂取量(mg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	摂取量
札幌	79.0	199.4	336.7	7.8	9.6	2.0	634.5
仙台	88.3	286.7	381.3	5.4	11.5	1.8	775.0
国衛試	80.4	288.0	269.9	5.2	8.2	2.3	654.0
東京	31.3	231.9	257.5	3.3	12.1	1.5	537.6
山梨	77.1	30.0	292.2	6.6	14.2	3.0	423.1
長野	70.8	329.7	287.2	7.2	4.8	1.5	701.2
名古屋	90.4	282.8	289.7	10.1	11.2	11.0	695.2
大阪市	44.9	338.8	250.1	5.1	4.5	2.1	645.5
大阪国	53.4	328.4	312.0	5.2	7.7	7.7	714.4
香川	79.0	238.4	331.8	58.5	13.5	13.2	734.4
島根	72.7	338.8	282.3	6.9	13.9	3.0	717.6
北九州	43.3	284.1	319.4	9.0	5.4	1.0	662.2
平均	67.6	264.8	300.8	10.9	9.7	4.2	657.9
標準偏差	18.5	82.7	35.7	14.5	3.4	3.9	91.3

摂取量の平均値は657.9 mg で、第3群(野菜類, 茸類, 海藻類)の寄与率は約46%であった。

5. 酒石酸

各分担研究機関の試料について、有機酸の分析法に従って操作し、試料中の酒石酸含量を求めた結果は表11に示す通りである。その結果、試料中の酒石酸含量はND~320 $\mu\text{g/g}$ で、検出率は、26%であった。

第1群については、すべての試料から酒石酸が検出されなかった。

第2群については、119~320 $\mu\text{g/g}$ の酒石酸が検出された。最高と最低の差は約2.7倍であった。

第3群については、ND~14 $\mu\text{g/g}$ の酒石酸が検出された。ただし、酒石酸が検出されたのは、1試料のみであった。

第4群については、すべての試料から酒石酸が検出されなかった。

第5群については、ND~73 $\mu\text{g/g}$ の酒石酸が検出された。ただし、半数の試料からは酒石酸が検出されなかった。

第6群については、すべての試料から酒石酸が検出されなかった。

以上の測定結果に基づき、各群試料の一日喫食重量から酒石酸の一日総摂取量を算出すると表12の値が得られた。すなわち、第1群からの酒石酸の摂取量は0 mg 、第2群は15.5~32.4 mg 、平均24.5 mg 、第3群は0~3.5 mg 、平均0.3 mg 、第4群は0 mg 、第5群は0~7.6 mg 、平均2.6 mg 、第6群は0 mg であった。

摂取量は各群の平均値でみると第2群が最も高く、ついで第5群, 第3群の順となる。

一日総摂取量については、仙台が最も高く、島根が最も低い値を示した。

表11 酒石酸の機関，食品群別含有量 ($\mu\text{g/g}$)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群
札幌	ND	170	ND	ND	28	ND
仙台	ND	320	ND	ND	15	ND
国衛試	ND	210	ND	ND	ND	ND
東京	ND	226	ND	ND	ND	ND
山梨	ND	135	ND	ND	ND	ND
長野	ND	140	14	ND	ND	ND
名古屋	ND	139	ND	ND	ND	ND
大阪市	ND	249	ND	ND	73	ND
大阪国	ND	126	ND	ND	73	ND
香川	ND	229	ND	ND	62	ND
島根	ND	119	ND	ND	ND	ND
北九州	ND	196	ND	ND	42	ND
平均	ND	188.3	1.2	ND	24.4	ND

ND<10

表12 酒石酸の機関，食品群別摂取量 (mg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	摂取量
札幌	0	22.2	0	0	2.9	0	25.1
仙台	0	41.7	0	0	1.6	0	43.3
国衛試	0	27.4	0	0	0	0	27.4
東京	0	29.4	0	0	0	0	29.4
山梨	0	17.6	0	0	0	0	17.6
長野	0	18.2	3.5	0	0	0	21.7
名古屋	0	18.1	0	0	0	0	18.1
大阪市	0	32.4	0	0	7.6	0	40.0
大阪国	0	16.4	0	0	7.6	0	24.0
香川	0	29.8	0	0	6.5	0	36.3
島根	0	15.5	0	0	0	0	15.5
北九州	0	25.5	0	0	4.4	0	29.9
平均	0	24.5	0.3	0	2.6	0	27.4
標準偏差	0	7.6	1.0	0	3.0	0	8.5

以上の結果を総括すると，各機関の酒石酸の一日総摂取量の平均値は27.4mgで，第2群の寄与率は89%であった。

6. クエン酸

各分担研究機関の試料について，有機酸の分析法に従って操作し，試料中のクエン酸含量を求めた結果は表13に示す通りである。その結果，試料中のクエン酸含量はND~9,050 $\mu\text{g/g}$ であった。検出率は93%であった。

第1群については，303~725 $\mu\text{g/g}$ のクエン酸が検出された。最高と最低の差は約2.4倍であった。

第2群については，3,350~9,050 $\mu\text{g/g}$ のクエン酸が検出された。最高と最低の差は約2.7倍であった。

第3群については，459~900 $\mu\text{g/g}$ のクエン酸が検出された。最高と最低の差は約2.0倍であった。

第4群については，ND~89 $\mu\text{g/g}$ のクエン酸が検出

表13 クエン酸の機関，食品群別含有量 ($\mu\text{g/g}$)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群
札幌	395	3,350	670	ND	ND	1,690
仙台	700	6,280	740	14	16	1,730
国衛試	560	4,150	900	ND	27	1,660
東京	457	9,050	570	25	33	1,640
山梨	307	6,400	578	33	22	1,950
長野	430	4,720	520	20	23	1,620
名古屋	595	5,240	578	ND	40	1,740
大阪市	303	4,100	496	36	48	1,730
大阪国	355	5,240	598	34	34	1,870
香川	725	6,110	546	89	50	1,620
島根	545	6,600	459	ND	44	1,830
北九州	418	4,980	510	35	35	1,700
平均	482.5	5,518	597.1	23.8	31.0	1,732

ND<10

表14 クエン酸の機関，食品群別摂取量 (mg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	摂取量
札幌	107.6	436.5	165.9	0	0	169.0	879.0
仙台	190.7	818.3	183.2	0.8	1.7	173.0	1367.7
国衛試	152.5	540.7	222.8	0	2.8	166.0	1084.8
東京	124.5	1179.2	141.1	1.5	3.4	164.0	1613.7
山梨	83.6	833.9	143.1	2.0	2.3	195.0	1259.9
長野	117.1	615.0	128.8	1.2	2.4	162.0	1026.5
名古屋	162.1	682.8	143.1	0	4.2	174.0	1166.2
大阪市	82.5	534.2	122.8	2.2	5.0	173.0	919.7
大阪国	96.7	682.8	148.1	2.1	3.5	187.0	1120.2
香川	197.5	796.1	135.2	5.4	5.2	162.0	1301.4
島根	148.5	860.0	113.6	0	4.6	183.0	1309.7
北九州	113.9	648.9	126.3	2.1	3.7	170.0	1064.9
平均	131.4	719.0	147.8	1.4	3.2	173.2	1176.1
標準偏差	37.2	188.1	29.0	1.5	1.4	9.9	197.7

された。

第5群については，ND~50 $\mu\text{g/g}$ のクエン酸が検出された。ただし，クエン酸が検出されなかったのは1試料のみであった。

第6群については，1,620~1,950 $\mu\text{g/g}$ のクエン酸が検出された。最高と最低の差は約1.2倍であった。

以上の測定結果に基づき，各群試料の一日喫食重量からクエン酸の一日総摂取量を算出すると表14の値が得られた。すなわち，第1群からのクエン酸の摂取量は82.5~197.5mgで，平均131.4mg，第2群は436.5~1,179.2mg，平均719.0mg，第3群は113.6~222.8mg，平均147.8mg，第4群は0~5.4mg，平均1.4mg，第5群0~5.2mg，平均3.2mg，第6群は162.0~195.0mg，平均173.2mgであった。

摂取量は各群の平均値でみると第2群が最も高く，つ

いで第6群(乳類), 第3群の順となる。

一日総摂取量については, 東京都が最も高く, 大阪市が最も低い値を示した。

以上の結果を総括すると, 各機関のクエン酸の一日総摂取量の平均値は1,176.1mgで, 第2群の寄与率は61%であった。

Ⅳ 結 論

食品添加物の一日摂取量に関する研究について, 本年度は天然由来, すなわち食品の常成分としてフマル酸, コハク酸, リンゴ酸, 酒石酸及びクエン酸につき, 生鮮食品を用いて調製した試料の調査をした。

調査に用いた試料は, 12分担研究機関において調製した食品の混合物, 第1~6群の計72試料である。

フマル酸, コハク酸, リンゴ酸, 酒石酸及びクエン酸の分析法はGC法によった。

各有機酸の食品群別含有量を表15に, 食品群別一日摂取量を表16に, また有機酸一日摂取量の食品群別寄与率を図3に示した。(全国12機関の平均値)

試料中のフマル酸含量はND~124 $\mu\text{g/g}$ で75%の試

表15 有機酸の食品群別含有量($\mu\text{g/g}$)

機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群
フマル酸	34.7	20.1	65.7	31.8	16.9	ND
クエン酸	12.4	23.4	53.7	134.3	20.6	1.7
リンゴ酸	248.0	2,032	1,215.	180.3	93.1	41.8
酒石酸	ND	188.3	1.2	ND	24.4	ND
クエン酸	482.5	5,518.	597.1	23.8	31.0	1,732

表16 有機酸の食品群別一日摂取量(mg)

食品群 機関名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	総摂取量
フマル酸	9.5	2.6	16.3	1.9	1.8	0	32.1
コハク酸	3.4	3.0	13.3	8.1	2.2	0.2	30.2
リンゴ酸	67.6	264.8	300.8	10.9	9.7	4.2	658.0
酒石酸	0	24.5	0.3	0	2.6	0	27.4
クエン酸	131.4	719.0	147.8	1.4	3.2	173.2	1,176.0

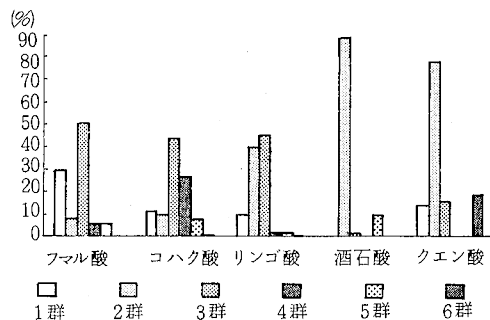


図3 有機酸一日摂取量の食品群別寄与率

料からフマル酸が検出された。フマル酸の一日総摂取量は24.6~42.8mgで, 平均32.0mgであった。試料中のコハク酸含量はND~615 $\mu\text{g/g}$ で72%の試料からコハク酸が検出された。コハク酸の一日総摂取量は14.7~68.9mgで, 平均30.1mgであった。試料中のリンゴ酸含量は10~2,600mgで, すべての試料からリンゴ酸が検出された。リンゴ酸の一日総摂取量は423.1~775.0mgで, 平均657.9mgであった。試料中の酒石酸含量はND~320 $\mu\text{g/g}$ で26%の試料から酒石酸が検出された。酒石酸の一日総摂取量は15.5~43.3mgで, 平均27.4mgであった。また, 試料中のクエン酸含量はND~9,050 $\mu\text{g/g}$ で93%の試料からクエン酸が検出された。クエン酸の一日総摂取量は919.7~1,613.7mgで, 平均1,176.1mgであった。

今回の調査の一日総有機酸摂取量は1,923.5mgで, 昭和60年秋に国立衛生試験所大阪支所が行った1,960.7mgとほぼ同量の摂取量であった。

文 献

- 厚生省環境衛生局食品化学課編: 食品中の食品添加物分析法, p101(クエン酸), p110(コハク酸), p121(酒石酸), p141(フマル酸), p150(リンゴ酸), 講談社サイエンティフィック(1982).
- 山田市二, 田村太郎, 吉川誠次, 鈴木重治: 揮発性および不揮発性有機酸のガスクロマトグラフィーによる同時定量のためのブチルエステル化, 分析化学, 22, 1334~1341(1973).