

加工食品中のソルビン酸、デヒドロ酢酸及びパラオキシ安息香酸エステル類の摂取量について

毛利 孝明・西岡 千鶴・三好 益美
黒田 弘之

I 緒 言

日本人が一人一日摂取している食品添加物の種類と量を明らかにするため、昭和51年より国立衛生試験所を中心に「食品添加物一日摂取量実態調査班」が組織されて調査解析が行われている。

我々は昭和61年より本調査班に参加し、平成4年度は学童期における加工食品からのソルビン酸、デヒドロ酢酸及びパラオキシ安息香酸エステル類の摂取量について調査を行ったので、その結果について報告する。

II 実験方法

1. 試 料

平成5年10月、マーケットバスケット方式により、全国12機関（札幌市衛研、仙台市衛研、東京都衛研、山梨県衛公研、長野県衛公研、名古屋市衛研、国立衛試大阪支所、大阪市環研、島根県衛公研、香川県衛研、北九州

市環研、沖縄県公衛研）で339種類の食品を購入し、表1に示した7食品群に分け、等量の水を加えて均質磨砕したもの（1群は希釈なし）をさらに4機関ごとに混合し、それぞれ東部グループ（札幌市、仙台市、山梨、長野の各衛生研究所）、中部グループ（東京、名古屋市、大阪市の各衛生研究所及び国立衛試大阪支所）、西部グループ（島根、香川、北九州市、沖縄の各衛生研究所）としたものを分析に供した。

2. 分析方法

①ソルビン酸及びデヒドロ酢酸

ソルビン酸及びデヒドロ酢酸については、衛生試験法¹⁾に準じて分析を行った。

図1に示すように、試料10g（実質試料として）を500mlの丸底フラスコに採り、15%酒石酸溶液15ml、NaCl 60g、水150ml及びシリコン樹脂1滴を加え、毎分10mlの留出速度で水蒸気蒸留を行い、留液500mlをとる。この液を0.45 μmのメンブランフィルターでろ過し、試

表1 試料群及び食品の分類

群名	大 分 類	状 態	主 成 分	総重量
1	調味し好飲料	液 体	水, アルコール	151.3 g
2	穀類	固 体	澱 分	127.3 g
3	いも類 6.4 g, 豆類 33.7 g, 種実類 1.0 g	固 体	澱 分	41.1 g
4	魚介類 23.3 g, 肉類 23.0 g	固 体	蛋 白 質	46.3 g
5	油脂類 16.1 g, 乳類 40.8 g	半 固 体	脂 肪	56.9 g
6	砂糖類 0.9 g, 菓子類 53.2 g	固 体	炭水化物	54.1 g
7	果実類 2.4 g, 野菜類 19.0 g, 海藻類 2.0 g	含水固体	繊 維	23.4 g

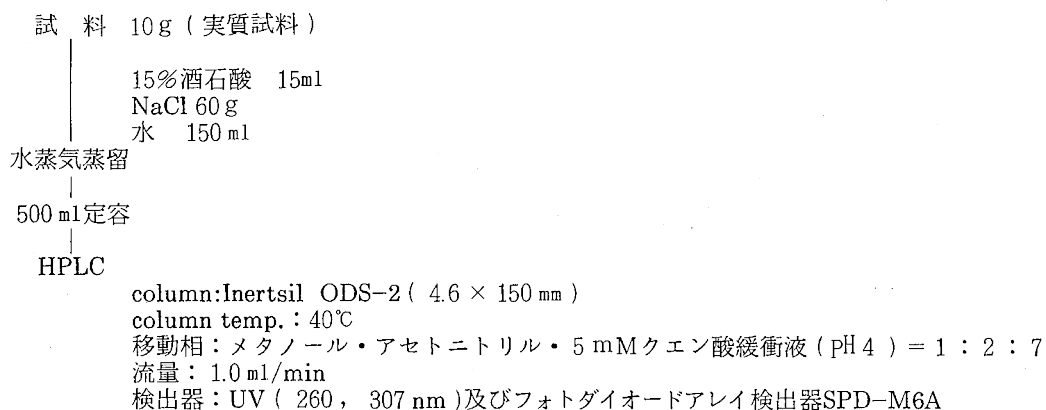


図1 ソルビン酸及びデヒドロ酢酸の分析法

験溶液とした。試験溶液をHPLCに注入し、ピーク高さにより定量を行った。図2に標準のクロマトグラム、また、図3に検体のクロマトグラムを示す。図1にHPLC条件を示したが、この条件では図3のように、ソルビン酸の幾何異性体 (trans-2, cis-4-hexadienoic acid) がソルビン酸の少し前に出現するため、次の方法により補正を行った。すなわち、trans-2, cis-4-hexadienoic acidをHPLCを用いて分取し、これをソルビン酸を標準として、図1の条件及びイオンペアークロマトグラフィ³⁾(この条件ではソルビン酸とtrans-2, cis-4-hexadienoic acidは同一保持時間となる)によって定量値を求め、補正係数を算出した。その結果、ソルビン酸を標準とし図1の条件によって得られたtrans-2, cis-4-hexadienoic acidの定量値を1.05倍し、ソルビン酸の定量値

に加算することとした。

②パラオキシ安息香酸エステル類

パラオキシ安息香酸エステル類については、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸と同時分析ができるように衛生試験法の水蒸気蒸留-HPLC法を用いて検討を行った。

図4に示すように、試料10g(実質試料として)を500mlの丸底フラスコに採り、15%酒石酸溶液15ml, NaCl 60g, 水150ml及びシリコン樹脂1滴を加え、毎分10mlの留出速度で水蒸気蒸留を行い、留液500mlをとる。この留液100mlをとり、エーテル100mlで3回抽出し、エーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮し、メタノール:水(1:1)で10mlとし、試験溶液とした。試験溶液をHPLCに注入し、ピーク高さにより定量を行った。図5に標準のクロマトグラムを示す。

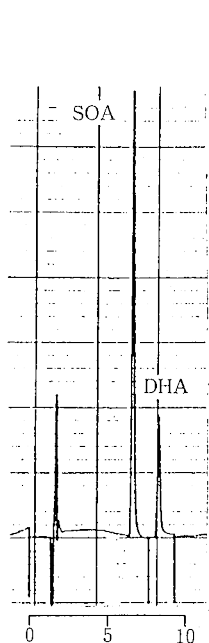


図2 ソルビン酸及びデヒドロ酢酸のクロマトグラム

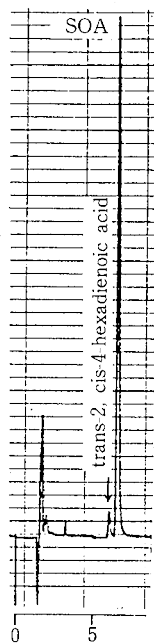


図3 検体(第4群 中部)のクロマトグラム

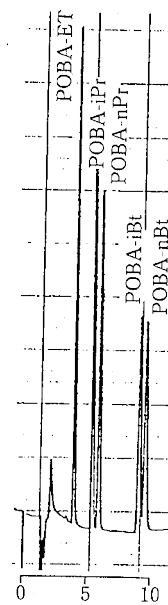


図5 パラオキシ安息香酸エステル類のクロマトグラム

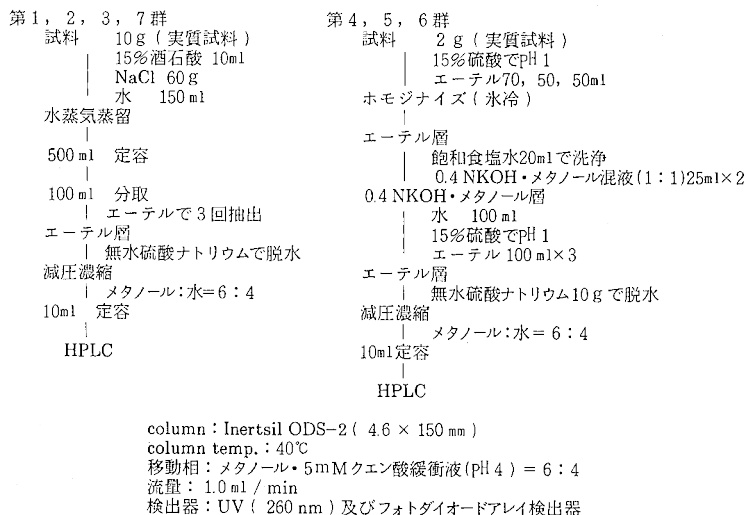


図4 パラオキシ安息香酸エステル類の分析法

第1群及び第7群ではパラオキシ安息香酸エチルを除いて良好な結果が得られたが、その他の群では十分な結果が得られなかった。そこで、やや回収率の悪かった第2群及び第3群については、パラオキシ安息香酸エステル類が検出された場合は水蒸気蒸留の留液を1,000 mlとすることとし、特に回収率の悪かった第4群、第5群、第6群については、「食品中の食品添加物分析法」(溶媒抽出法³⁾)を用いることとした。すなわち、図4に示すように、試料2 g(実質試料として)をホモジナイザーカップにいれ、15%硫酸を加えてpH 1とし、エチルエーテル70, 50, 50 mlを加え氷冷しながらホモジナイズする。全エチルエーテル層を合わせ、飽和NaCl 20 mlで洗浄後、0.4 N KOH・メタノール混液(1:1) 25 mlで2回抽出する。下層に水100 mlを加え、15%硫酸でpHを1とし、エチルエーテル100 mlで3回抽出を行う。エチルエーテル層を無水硫酸ナトリウムで脱水した後、減圧濃縮し、メタノール:水(1:1)で10 mlとし、試験溶液とした。試験溶液をHPLCに注入し、ピーク高さにより定量を行った。

パラオキシ安息香酸エステル類が検出された試料については、フォトダイオードアレイ検出器によって確認を行った。図6にフォトダイオードアレイ検出器による標準と検体のスペクトルパターンを比較を示した。

3. 添加回収実験並びに定量限界

①ソルビン酸及びデヒドロ酢酸

西部グループ1, 2, 3, 4, 5, 6, 7群を用い、25 µg/g(実質試料)添加レベルで回収率を求め、その

結果を表2に示す。ソルビン酸で90.7~99.0%、デヒドロ酢酸で87.1~95.3%の回収率が得られた。本法によるソルビン酸及びデヒドロ酢酸の定量限界は、それぞれ0.1 µg/g, 0.3 µg/gであった。

②パラオキシ安息香酸エステル類

西部グループ1, 2, 3, 4, 5, 6, 7群を用い、25 µg/g(実質試料)添加レベルで回収率を求め、その結果を表3及び表4に示す。水蒸気蒸留法で50.6~98.3%(第1, 2, 3, 7群), 溶媒抽出法で78.2~93.0%(第4, 5, 6群)の回収率が得られた。本法によるパ

表2 ソルビン酸及びデヒドロ酢酸の回収率

食品群	回収率(%)	
	ソルビン酸	デヒドロ酢酸
1	90.9	87.1
2	98.8	94.4
3	96.5	93.3
4	90.7 *	88.5
5	99.0	94.0
6	96.1	95.3
7	98.2 **	87.7

* 250 µg/g 添加 ** 100 µg/g 添加 n=3

表3 パラオキシ安息香酸エステル類の回収率(水蒸気蒸留法)

食品群	POBA-ET	POBA-iPr	POBA-nPr	POBA-iBt	POBA-nBt
1	58.1	94.3	84.1	98.3	97.6
2	50.6	76.1	59.2	65.1	54.6
3	50.7	77.9	61.1	66.5	55.7
4	42.1	65.4	48.9	51.8	41.9
5	41.3	58.4	41.9	38.8	29.8
6	40.5	67.0	49.4	54.6	43.9
7	56.9	91.9	80.1	95.7	92.1

n=3

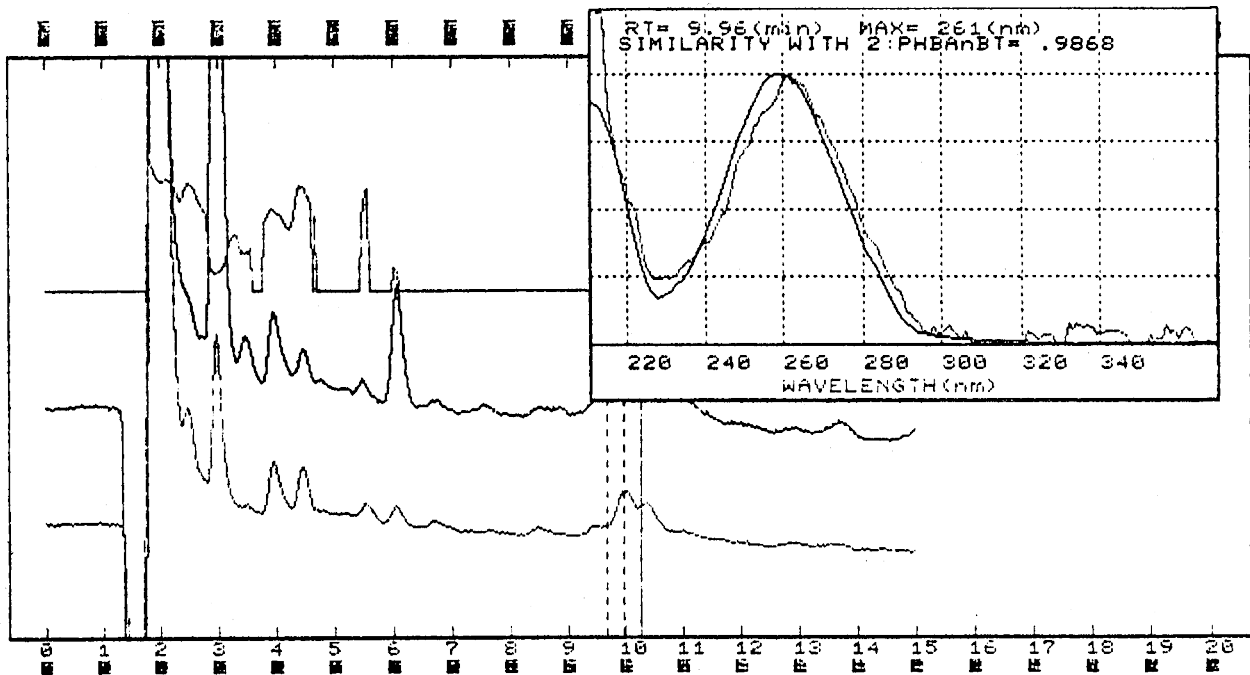


図6 フォトダイオードアレイ検出器によるスペクトルパターン

ラオキシ安息香酸エステル類の定量限界は、それぞれのエステルにつき0.1 µg/gであった。

表4 パラオキシ安息香酸エステル類の回収率(溶媒抽出法)

食品群	POBA-ET	POBA-iPr	POBA-nPr	POBA-iBt	POBA-nBt
4	78.2	89.2	84.3	83.3	82.2
5	80.3	93.0	88.0	91.8	90.3
6	82.8	90.5	87.8	89.1	88.1

n = 3

Ⅲ 結果及び考察

(1) ソルビン酸

各試料につき、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸の分析法に従って試料中のソルビン酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と平成3年度の平均値を表5に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別1日摂取量を算出した結果と平成3年度の平均値を表6に示した。

今回は9割の検体からソルビン酸が検出された。含有量については、第1, 5, 6群では、前回より低め、第2, 3, 4, 7群では前回よりやや高めであった。ソルビン酸の使用基準を反映して第4群、第7群の含有量が高かった。

ソルビン酸の1日総摂取量は25.2mgと平成3年度の摂取最27.0mgと比較すると93%と少し低めであった。これ

は、ソルビン酸の含有量の高い第3, 4, 7群の含有量が昨年より増加したにもかかわらず、その喫食量が成人よりも少ないため、学童の摂取量を反映したものと考えられる。1日摂取量は地域別にみると、西部グループが最も高く28.6mg、ついで中部グループ24.2mg、東部グループ22.8mgの順であり、前回のような大きな地域差は見られなかった。

摂取量は、各群の平均値でみると第4群(20.0mg)が最も高く、ついで第7群(3.3mg)、第3群(0.8mg)の順であった。1日総摂取量に対する各群の寄与率は、第4群79.4%、第7群13.1%、第3群3.2%であった。

(2) デヒドロ酢酸

各試料につき、ソルビン酸及びデヒドロ酢酸の分析法に従って試料中のデヒドロ酢酸の含有量を求めた結果と平成3年度の平均値を表7に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品由来の1日摂取量を算出した結果と平成3年度の平均値を表8に示した。

前回(平成3年度)の調査では等2群、第6群の2試料から検出されたが、今回はすべての試料から検出されなかった。これは、デヒドロ酢酸が添加物から削除されたこともあり、デヒドロ酢酸ナトリウムもあまり使用されなくなってきているためと思われる。

(3) パラオキシ安息香酸エステル類

各試料につき、パラオキシ安息香酸エステル類の分析

表5 加工食品中のソルビン酸のグループ、食品群別含有量(µg/g)

グループ名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群
東 部	ND	6.7	0.8	400.5	0.8	0.6	142.0
中 部	0.7	2.0	0.6	429.3	ND	7.0	150.9
西 部	0.6	10.5	55.2	467.0	0.4	4.3	127.4
平成4年度平均値(学童)	0.4	6.4	18.9	432.3	0.4	4.0	140.1
平成3年度平均値(成人)	0.8	4.6	12.9	380.9	3.3	11.4	120.2

(ND < 0.1 µg/g)

表6 加工食品中のソルビン酸のグループ、食品群別1日摂取量(mg/day)

グループ名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	総摂取量
東 部	0.0	0.9	0.0	18.5	0.0	0.0	3.3	22.8
中 部	0.1	0.3	0.0	19.9	0.0	0.4	3.5	24.2
西 部	0.1	1.3	2.3	21.6	0.0	0.2	3.0	28.6
平成4年度平均値(学童)	0.1	0.8	0.8	20.0	0.0	0.2	3.3	25.2
平成3年度平均値(成人)	0.3	0.5	1.2	20.0	0.2	0.5	4.3	27.0

表7 加工食品中のデヒドロ酢酸のグループ、食品群別含有量(µg/g)

グループ名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群
東 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
中 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
西 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
平成3年度平均値(成人)	0.0	0.93	0.0	0.0	0.0	0.70	0.0

(ND < 0.3 µg/g)

表8 加工食品中のデヒドロ酢酸のグループ、食品群別1日摂取量 (mg/day)

グループ名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	総摂取量
東 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
中 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
西 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
平成3年度平均値(成人)	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.03	0.0	0.13

表9 加工食品中のパラオキシ安息香酸エステル類のグループ、食品群別含有量 (μg/g)

	グループ名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群
パラオキシ安息香酸エチル	東 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	中 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	西 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
パラオキシ安息香酸プロピル	東 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	中 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	西 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
パラオキシ安息香酸イソプロピル	東 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	中 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	西 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.067	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
パラオキシ安息香酸ブチル	東 部	0.1	ND	ND	0.3	ND	ND	0.5
	中 部	0.3	ND	ND	0.1	ND	ND	0.7
	西 部	0.6	ND	ND	0.4	ND	ND	0.4
	平成4年度平均値(学童)	0.33	0.0	0.0	0.27	0.0	0.0	0.53
	平成3年度平均値(成人)	0.10	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.47
パラオキシ安息香酸イソブチル	東 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	中 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	西 部	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.03	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

法に従って試料中のパラオキシ安息香酸エステル類の含有量を求めた結果と平成3年度の平均値を表9に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品由来の1日摂取量を算出した結果と平成3年度の平均値10を表に示した。

①パラオキシ安息香酸エチル

パラオキシ安息香酸エチルはすべての試料から検出されなかった。

②パラオキシ安息香酸プロピル

パラオキシ安息香酸プロピルはすべての試料から検出されなかった。

③パラオキシ安息香酸イソプロピル

前回(平成3年度)は第1群の1試料から検出されたが、今回はすべての試料から検出されなかった。

④パラオキシ安息香酸ブチル

パラオキシ安息香酸ブチルは、第1群、第4群及び第7群の全試料から検出された。第1群は醤油及び希釈飲料に使用の表示があり、これに由来すると考えられるが、

第7群は使用の表示が見あらず、恐らく漬物及び佃煮の製造工程に使用される醤油からのキャリアオーバーではないかと推定される。第4群から検出されたのは初めてであり、これも表示が見あらず、魚介佃煮の製造工程に使用される醤油からのキャリアオーバーと推定される。1日摂取量は、0.075mgであった。

⑤パラオキシ安息香酸イソブチル

前回(平成3年度)は第1群の1試料から検出されたが、今回はすべての試料から検出されなかった。

パラオキシ安息香酸エステル類の1日総摂取量は、昭和57年度⁵⁾が0.228mg、昭和62年度が0.023mg、平成3年度が0.090mgに対して、今年度は0.075mgであった。

摂取量は、各群の平均値でみると第1群(0.050mg)が最も高く、ついで第4群(0.013mg)、第7群(0.012mg)の順であった。1日総摂取量に対する各群の寄与率は、第1群66.6%、第4群17.3%、第7群16.0%であった。

表10 加工食品中のパラオキシ安息香酸エステル類のグループ、食品群別一日摂取量 (mg/day)

	グループ名	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	総摂取量
パラオキシ安息香酸エチル	東 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	中 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	西 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
パラオキシ安息香酸 プロピル	東 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	中 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	西 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
パラオキシ安息香酸 イソプロピル	東 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	中 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	西 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.023	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.023
パラオキシ安息香酸 ブチル	東 部	0.015	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.012	0.041
	中 部	0.045	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.016	0.066
	西 部	0.091	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.009	0.119
	平成4年度平均値(学童)	0.050	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.012	0.075
	平成3年度平均値(成人)	0.037	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.017	0.054
パラオキシ安息香酸 イソブチル	東 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	中 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	西 部	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成4年度平均値(学童)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	平成3年度平均値(成人)	0.013	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.013

Ⅳ 結 果

食品添加物の1日摂取量に関する研究について、本年度は学童期における加工食品中からのソルビン酸、デヒドロ酢酸及びパラオキシ安息香酸エステル類の摂取量について調査を行った。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をさらに4機関ごとに混合したもの、第1～7群の計21試料である。ソルビン酸、デヒドロ酢酸及びパラオキシ安息香酸エステル類の分析法はHPLC法によった。

ソルビン酸の1日総摂取量(学童期)は25.2mgで平成3年度(成人)の1日総摂取量27.0mgの93%の値であった。

デヒドロ酢酸は今回はすべての試料から検出されなかった。

パラオキシ安息香酸エステル類の1日総摂取量(学童期)は0.075mgと平成3年度(成人)の1日総摂取量0.090mgの83%の値であった。

貴重な試料を提供して頂いた佐藤稔(札幌市衛研)、三島靖子(仙台市衛研)、西島基弘(東京都衛研)、深澤喜延(山梨県衛公研)、宮川あし子(長野県衛公研)、

宮部正樹(名古屋市衛研)、伊藤誉志男(国立衛試大阪支所)、森田茂(大阪市環研)、後藤宗彦(島根県衛公研)、衛藤修一(北九州市環研)、大城善昇(沖縄県公衛研)諸氏に感謝します。

文 献

- 1) 日本薬学会衛生化学調査委員会編, 日本薬学会第111会公衆衛生協議会資料, 6～8(1991)
- 2) 西山良子, 田村行弘, 井部明宏他: 食品中に生成するソルビン酸の異性体について, 衛生化学, 37, 89～96(1991)
- 3) 寺田久屋, 久田和夫, 丸山吉正他: 高速液体クロマトグラフによる食品添加物に関する研究, 衛生化学, 29, 297～302(1983)
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課編, 厚生省食品化学レポートシリーズ, No.52, 97～102(1990)
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課編, 日本人の食品添加物1日摂取量実態調査研究, 51～53(1988)
- 6) 厚生省生活衛生局食品化学課編, 厚生省食品化学レポートシリーズ, No.52, 47～52(1990)
- 7) 厚生省生活衛生局食品化学課編, 食品中の食品添加物分析法, 25～32(1989)
- 8) 厚生省生活衛生局食品化学課編, 厚生省食品化学レポートシリーズ, No.52, 103～105(1990)