

食品中のサッカリンナトリウムの摂取量について

Daily Intake of Sodium Saccharin in Foods

藤川名伊子
Meiko FUJIKAWA

安永恵
Megumi YASUNAGA

西岡千鶴
Chizuru NISHIOKA

要旨

食品添加物摂取量調査を実施するにあたり、サッカリンナトリウム分析法中の透析の部分に注目し、最適な条件について検討した。その結果、透析補助液に10%NaCl/0.01mol/l HCl, 透析外液に0.01mol/l HClを使用した場合に全食品群において最も回収率が良いことがわかった。マーケットバスケット方式による食品群別喫食リストに基づいた217種類290食品中(8食品群に分類)のサッカリンナトリウム摂取量を、検討した条件により調査した。その結果、サッカリンナトリウムの摂取量は、0.18mg/人/日であり、この値は一日摂取許容量(5mg/kg体重)の0.07%に相当し、問題のないことがわかった。

キーワード：サッカリンナトリウム 透析 食品添加物 マーケットバスケット方式

I はじめに

食品の多様化や健康への志向は、食品添加物の摂取量の変化を伴う。食品添加物の摂取量の把握するため、1976年から厚生科学研究費により「食品添加物一日摂取量実態調査研究班」が組織され、マーケットバスケット方式による調査解析が行われてきた。1997年からは厚生省の委託事業として「食品添加物マーケットバスケット調査」が実施され、同様の調査解析が行われている。

本報告では、サッカリンナトリウムの摂取量を調査するに際し、分析法について注目し、透析方法を検討し、最適な方法・条件を得た。また、その条件により、食品群別試料中のサッカリンナトリウムの摂取量を調査し、若干の知見を得たので報告する。

II 方法

1 試料の調製(食品群別混合試料)

マーケットバスケット方式により、全国6機関(札幌市衛生研究所、仙台市衛生研究所、東京都健康安全研究センター、香川県環境保健研究センター、長

崎市保健環境試験所、沖縄県衛生環境研究所)で、食品群別喫食リストに基づき217種類290食品を購入し、表1に示した8食品群に分け、個々の食品の規定量を採取し検体とした。なお、2~7群は等量の水を加えて均質磨砕したものを試料とした。

2 分析方法の検討

(1) 透析方法

食品中のサッカリン及びサッカリンナトリウムの分析方法は、いろいろ報告されているが、その中で透析条件について検討することとした。平成14年度調査で用いた透析条件A、東京都の甘味料一斉分析法中の透析条件B、公定法である透析条件Cの中で、最適な条件について調査、検討した。

透析条件A：「あなたが食べている食品添加物」¹⁾

透析膜：ダイアライシスマンブラン27

透析補助液：2.5%NaCl/0.01N HCl(60ml)

透析外液：水

透析条件B：「HPLCによる食品中の合成甘味料の一斉分析法」食衛誌、Vol.40, No 2 (1999)²⁾

表1 試料群及び食品の分類

群名	大分類	主成分	喫食量
1	調味嗜好飲料	水, アルコール	511.7g
2	穀類	澱粉	107.01g
3	いも類13.1g, 豆類71.1g, 種実類1.9g	澱粉	86.1g
4	魚介類35.0g, 肉類21.2g, 卵類1.4g	蛋白質	57.6g
5	油脂類13.5g, 乳類30.9g	脂肪	44.5g
6	砂糖類1.5g, 菓子類16.4g	炭水化物	17.9g
7	果実類0.7g, 野菜類25.5g, 海草類0.3g	繊維	26.6g
8	特定保健用食品3.9g	水	3.9g

透析膜：シームレスセルロースチューブ30
 透析補助液：10%NaCl/0.01mol/l HCl(20ml)
 透析外液：0.01mol/l HCl

透析条件C：第2版「食品中の食品添加物分析法」2000³⁾

「食品衛生検査指針食品添加物編」2003⁴⁾

透析膜：ダイアライシスメンブラン27

透析補助液：0.1mol/l HCl(20ml)

透析外液：水

(2) HPLC 用ろ過フィルターについて

HPLC 測定前に、試料を0.45 μ mのフィルターでろ過するが、フィルターの種類によって回収率が低下することがあったので、下記の3種類のフィルターを使って回収率のチェックを行い、最適なフィルターを調べた。

- ①アクア LC13 0.45 μ m ゲルマンラボラトリー (日本ポール)
- ②エキクロディスク13 0.45 μ m ゲルマンラボラトリー(日本ポール)
- ③アドバンテック DISMIC-25 0.45 μ m (HYDROPHILIC)

(3) HPLC 条件

HPLC は、人工甘味料であるアセスルファムカリウム(AK), サッカリン(SA), アスパルテーム(APM)の3つのピークの分離状態、妨害の存在を確認する必要がある。表2に示すような2つの測定条件でHPLCによる測定を行い、最適な条件を調べた。なお、条件2については、4種類のカラムを検討した。

3 分析方法

分析方法を図1にフローチャートで示した。図2にサッカリンナトリウム標準及び試料のクロマトグラムを示した。HPLCで検出したサッカリンナトリウムは、TMS ジアゾメタンによりメチル化後⁵⁾、GC-MSにより確認した。表3にGC-MSの測定条件を、図3にサッカリンナトリウムメチル化体標準及び試料のマススペクトルを示した。

III 結果及び考察

1 分析方法の検討

(1) 透析方法

前述した透析条件 A, B, C における回収率の結果を表4, 5に示した。A法, B法の透析条件では各食品群の添加回収率平均は96.3%, 95.3%で大差は認められなかった。また、酢酸エチル抽出を行った場合、回収率は88.6%, 89.5%でこの場合も回収率に大差は認められなかったが、各食品群の標準偏

差が小さいB法を採用し、摂取量調査を実施した。C法は1, 7, 8群については問題なかったが、蛋白質や脂肪分の多い群については回収率が低かったため、摂取量調査のように低濃度の試料の測定には不相当と判断した。

(2) HPLC 用ろ過フィルター

フィルター①, ②, ③を使用した際の回収率を表6に示した。①, ②は回収率の低下が見られたが、③はほぼ100%の回収率を得た。以上の理由から本調査には、③アドバンテック DISMIC-25 0.45 μ mを使用した。

(3) HPLC 条件

各測定条件における、AK, SA, APM ピークの分離状況および妨害の有無などを表7に示した。測定条件2は4種類のどのカラムを使用した際にも、いずれかの問題が生じ、検出限界も条件1に比べて芳しくなかった。一方、測定条件1は全般的に良好な結果であった。以上の理由から本調査には、測定条件1を採用した。

2 サッカリンナトリウム摂取量について

サッカリンは、ショ糖の約500倍の甘味を持つ人工甘味料である。1878年に初めて発見され、以後サッカリンナトリウムとして清涼飲料水、氷菓などに使用されてきた。本邦では、食品添加物に分類され、一日摂取許容量(ADI)として「5 mg/kg 体重」が設定されている。

表8に個別食品中のサッカリンナトリウム含有量を、表9にサッカリンナトリウムの食品群別含有量平均及び、含有量に一日喫食量を乗じて算出した一日摂取量を示した。

また、個別食品分析結果から計算上求められる食品群別サッカリン含有量、1日総摂取量を表10に示した。検出限界は0.006 μ g/g、定量限界は0.03 μ g/gであった。

1, 2, 3, 5, 6, 8群からサッカリンナトリウムは検出されなかった。4群(長崎), 7群(香川)からサッカリンナトリウムが⁶⁾0.12 μ g/g, 40.7 μ g/gそれぞれ検出された。

サッカリン使用の記載のあった食品は香川購入の7群のたくあん漬けのみであり、含有量397.7 μ g/gであった。4群(長崎)の食品購入リストにはサッカリンナトリウム使用記載のある食品はなかった。検出量から、原料にサッカリンナトリウムを使用した製品からのキャリーオーバーと考えられる。検出したサッカリンナトリウムは誘導体化し、GC-MSによりサッカリンナトリウムであることを確認した。

表2 高速液体クロマトグラフィー測定条件

<HPLC条件1>	
装置	島津 LC-10ADvp (検出器: SPD-10Avp (UV))
カラム	COSMOSIL 5NH2 4.6×250mm
移動相	1%リン酸:メタノール (55:45)
流速	1.0ml/min
カラム温度	40℃
測定波長	230nm
注入量	10 μl
<HPLC条件2>	
装置	島津 LC-10ADvp (検出器: SPD-M10Avp (PDA))
カラム	①Inertsil ODS-3V 5 μm 4.6×150mm ②Inertsil ODS-80A 4.6×150mm ③Shodex Rspak DE-413 5 μm 4.6×150mm ④Inertsil PH 5 μm 4.6×150mm
移動相	0.01mol/l TPA-OH含有メタノール:水 (1:3) pH3.5
流速	1.0ml/min
カラム温度	40℃
測定波長	210nm
注入量	10 μl

実質試料 10g採取
 ↓
 ←透析補助液20ml (10%NaCl/0.01mol/l HCl)
 ←透析外液で200ml (0.01mol/l HCl)
 24 h 透析
 ↓
 透析外液100ml分取
 酢酸エチル抽出
 ↓
 ←10% H_2SO_4 5ml
 ←酢酸エチル50mlで3回抽出
 脱水 (無水 Na_2SO_4)
 ↓
 メタノールで10ml
 ↓
 ろ過 (アドバンテック DISMIC-25 0.45 μm)
 ↓
 HPLC

図1 サッカリンナトリウム分析方法

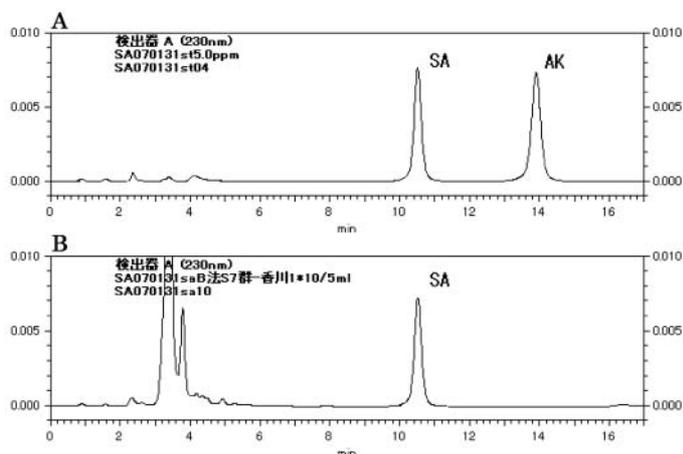


図2 サッカリンナトリウム標準(A)およびサッカリンナトリウムを検出した試料(香川7群)(B)のクロマトグラム(測定条件1)

表3 GC-MS 測定条件

装置	島津 QP-5050
カラム	DB-5(30m×0.25mm×0.25 μm)
カラム温度	60℃(2.5min)-10℃/min-250℃(5min)
イオン源	230℃ 試料注入法:スプリットレス イオン化法:EI

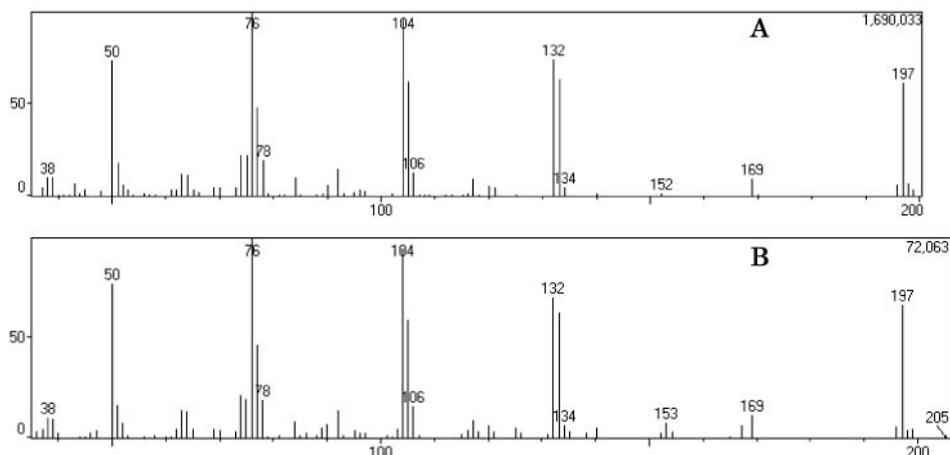


図3 サッカリン標準 (A) およびサッカリンを検出した試料 (長崎4群) (B) のマススペクトル

表4 透析条件別添加回収率(%) (直接)

		食品群別							平均	標準偏差
1群 (調味嗜好飲料)	2群 (穀類)	3群 (いも・豆類・種実類)	4群 (魚介類・肉類)	5群 (油脂類・乳類)	6群 (砂糖類・菓子類)	7群 (果実・野菜・海草類)	8群 (特定保健用食品)			
A法	103.7	90.0	98.0	91.7	98.0	89.2	100.4	99.4	96.3	4.978
B法	95.8	93.8	99.8	86.9	96.6	85.9	98.8	98.2	94.5	4.982
C法	99.1	72.9	80.9	63.8	74.5	67.0	89.8	97.2	80.7	12.581

添加量100 μg/g(実質) n=3

表5 透析条件別添加回収率(%) (酢酸エチル抽出)

		食品群別							平均	標準偏差
1群 (調味嗜好飲料)	2群 (穀類)	3群 (いも・豆類・種実類)	4群 (魚介類・肉類)	5群 (油脂類・乳類)	6群 (砂糖類・菓子類)	7群 (果実・野菜・海草類)	8群 (特定保健用食品)			
A法	91.4	76.6	88.7	86.4	88.2	83.2	98.5	96.1	88.6	6.522
B法	85.2	81.3	93.1	80.5	91.5	81.4	91.6	94.2	87.4	5.464
C法	94.4	67.3	79.8	61.2	69.5	63.9	89.8	95.6	77.7	13.173

添加量100 μg/g(実質) n=3

表6 ろ過による各フィルターの回収率

フィルター	回収率(%)
① アクアLC13 0.45 μm	93.0
② エキクロディスク13 0.45 μm	94.6
③ アドバンテック DISMIC-25 0.45 μm	100.3

表7 HPLC 条件の違いによるピーク分離, 形状および妨害の有無

測定条件	ピーク分離	ピーク形状	妨害
測定条件1	良好	良好	無
測定条件2	良好	低濃度で不良	有
測定条件2	良好	低濃度で不良	有
測定条件2	良好	不良	無
測定条件2	AK, PMが近い	良好	有

表8 個別食品中のサッカリンナトリウム含有量

食品群	食品	定量値 (μg/g)
7群	干し大根 (たくあん漬)	397.7

表9 各機関別・群別サッカリンナトリウム含有量・一日摂取量

(上段:含有量 μg/g 下段:mg/人/日)

機関名	食品群							
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも・豆類・種実類	4 魚介類・肉類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実・野菜・海草類	8 特定保健用食品
札幌	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
仙台	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
東京	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
香川	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	40.72	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.08	0.00
長崎	0.00	0.00	0.00	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
沖縄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
平均値	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	6.79	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00

n=3

表10 個別食品分析結果から計算上求められる食品群別含有量・一日摂取量

(上段:含有量 $\mu\text{g/g}$ 下段:mg/人/日)

機関名	食品群							
	1 調味嗜好飲料	2 穀類	3 いも・豆類・種実類	4 魚介類・肉類	5 油脂類・乳類	6 砂糖類・菓子類	7 果実・野菜・海草類	8 特定保健用食品
札幌	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
仙台	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
東京	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
香川	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	41.48	0.00
長崎	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.10	0.00
沖縄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
平均値	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.91	0.00
	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.18	0.00

n=3

本調査から見る限り、九州地区以外からは検出されおらず、サッカリンの使用は西高東低の傾向が見られた。

4群(長崎)と7群(香川)からのサッカリンナトリウムの総摂取量は1.08mgであった。個別食品から算定した摂取量の計算値は1.10mg/人/日ではほぼ一致した結果が得られた。

サッカリンナトリウムの1982年以降の摂取量の推移を図4、表11に示した。調査初期はいろいろな食品群からサッカリンナトリウムが検出されていたが、2002年には第7群からのみ検出されている。1997年度を除外するとサッカリンナトリウムの摂取量は減少傾向にあるのではないかと推定できる。

今回の調査で算定したサッカリンナトリウムの摂取量は0.18mg/人/日であり、これは一日摂取許容量(ADI)(5mg/kg体重)の0.07%に相当し、問題のない値であった。

本報告は国立医薬品食品衛生研究所食品添加物部との協力研究平成18年度食品添加物摂取量調査にかかる試験方法を中心まとめたものである。

IV まとめ

本報告では、サッカリンナトリウムの分析法中の透析条件の検討を行うとともに、サッカリン摂取量の調査を行い、以下のような結果を得た。

透析補助液に10%NaCl/0.01mol/l HCl(20ml)、透

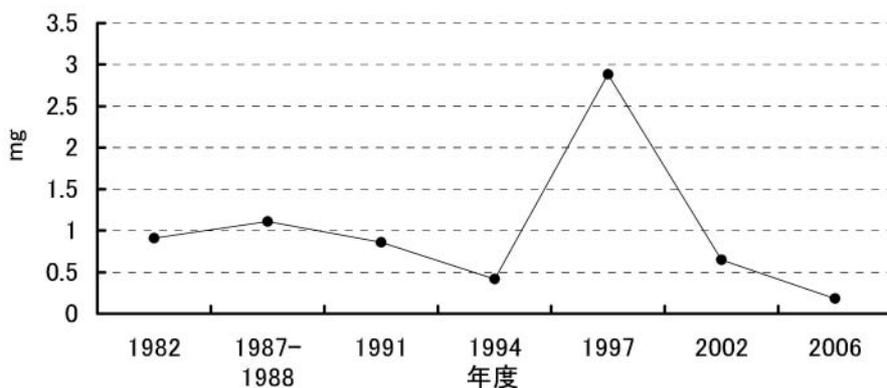


図4 サッカリンナトリウムの一日摂取量推移

表11 サッカリンナトリウムの一日摂取量推移

年度	1982	1987-1988	1991	1994	1997	2002	2006
サッカリン及びサッカリンナトリウム	0.906	1.11	0.859	0.416	2.88	0.65	0.18

析外液に0.01mol/l HClを使用する方法が、どの食品群に対しても回収率は高く、標準偏差は小さい結果となり、本調査に最適であることがわかった。

サッカリンナトリウムの摂取量全国平均値は調製試料及び個別食品からの計算値ともに0.18mg/人/日であった。サッカリンナトリウムの使用状況は明らかに減少しており、平成14年度調査と同様に西高東低の傾向が見られた。サッカリンナトリウムの摂取量は一日摂取許容量(5 mg/kg 体重)の0.07%であり、問題のない値であった。

文献

- 1) 食品添加物研究会：あなたが食べている食品添加物－食品添加物一日摂取量の実態と傾向，12－14,96－97,日本食品添加物協会(2001)
- 2) 小林千種，中里光男ら：HPLCによる食品中の合成甘味料の一斉分析法，食衛誌，40(2) 166－171(1999)
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課：第2版「食品中の食品添加物分析法」153－156(2000)
- 4) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針 食品添加物編，233－239,(社)日本食品衛生協会(2003)
- 5) 桃園裕子，衛藤修一ら：トリメチルシリルジアゾメタンを用いた食品中のサッカリンのガスクロマトグラフィー，衛生化学，36(1) 56－61(1990)