

5 検体), 粕漬け (95 検体), 魚卵 (88 検体), パン (84 検体), 麴漬け (78 検体), フラワーペースト (67 検体) 等.

3) 推定摂取量

以上の結果から, 日本人の1日1人当たりの安息香酸の摂取量は11.031 mgとなる. これはADIの4.4%に相当する. 摂取量の82.7%は清涼飲料水から, 次いで10.5%をしょう油から摂取していた. 1994年度の調査結果では, 安息香酸の1日1人当たりの摂取量は11.0 mgで, 今回と同程度であった.

2. デヒドロ酢酸について

デヒドロ酢酸の検査件数は22,613 検体であり, その内22,043 検体が対象外食品であった (表3).

1) 許可食品中のデヒドロ酢酸

検査対象食品の内訳は, デヒドロ酢酸ナトリウムの使用許可食品であるチーズで510件, バターで16件, マーガリンで44件であり, そのうちチーズの14件でデヒドロ酢酸が検出された. チーズでの検出率は, 2.7%で, 検出検体中の平均濃度は0.22 g/kgで, 使用基準値の44.0%であった.

検査したチーズ全検体での平均濃度は0.00604 g/kgで, 使用基準値の1.2%であった. チーズの1日1人当たりの喫食量は3.4 gであることから, チーズからのデヒドロ酢酸の摂取量は, 0.0205 mgと推定された. バターとマーガリンでは, いずれの試料からもデヒドロ酢酸は検出されなかった.

2) 対象外食品中のデヒドロ酢酸

対象外食品は, 22,043 検体検査され, その内, 菓子2,829 検体中2 検体からデヒドロ酢酸が検出された. 検出検体中の平均濃度は0.87 g/kgで, 菓子全体での平均濃度は0.000615 g/kgであった. 1日1人当たりの菓子の喫食量を43.7 gとすると, 菓子からのデヒドロ酢酸の1日1人当たりの摂取量は0.0269 mgとなる.

デヒドロ酢酸の検出されなかった対象外食品で, 検査件数が1,000件を超えるものとして魚肉練り製品 (2,581 検体), 漬け物類 (2,420 検体), 食肉製品 (1,885 検体), そう菜 (1,785 検体), 魚介類加工品 (1,351 検体), 野菜果実加工品 (1,005 検体) があった.

3) 推定摂取量

以上の結果から、日本人の1日1人当たりのデヒドロ酢酸の総摂取量は0.0474mgとなる。摂取量の56.7%は対象外食品である菓子から、残りの43.3%はチーズから摂取していた。1994年度の調査結果では、デヒドロ酢酸の1日1人当たりの摂取量は0.077mgであり、今回と同様に過半量を菓子から摂取していた。なお、デヒドロ酢酸のADIは設定されていない。

3. p-ヒドロキシ安息香酸について

p-ヒドロキシ安息香酸は、エチル-、プロピル-、イソプロピル-、ブチル-、及びイソブチル-エステルの4種類が許可されている。本報告書では使用基準に添って全てp-ヒドロキシ安息香酸として表示した。p-ヒドロキシ安息香酸の検査件数は18,899件であり、その内16,189件が対象外食品であった(表4)。

1) 許可食品中のp-ヒドロキシ安息香酸

検査対象食品の内訳は、p-ヒドロキシ安息香酸使用許可食品であるしょう油では、検査件数867件、検出件数は415件、検出率は47.9%であっ

た。平均濃度は0.0301g/kgで、使用基準(0.25g/kg)の12.1%であった。しょう油からのp-ヒドロキシ安息香酸の1日1人当たりの摂取量は0.624mgで、総p-ヒドロキシ安息香酸摂取量の58.9%であった。

果実ソースでは、検査件数309件、検出件数は14件、検出率は4.5%であった。p-ヒドロキシ安息香酸の平均濃度は0.0053g/kgで、使用基準(0.20g/kg)の2.7%であった。果実ソースからのp-ヒドロキシ安息香酸の1日1人当たりの摂取量は0.016mgで、総p-ヒドロキシ安息香酸摂取量の1.5%であった。

酢では、検査件数53件、検出件数は1件、検出率は1.9%であった。p-ヒドロキシ安息香酸の平均濃度は0.0017g/kgで、使用基準(0.10g/kg)の1.7%であった。酢からのp-ヒドロキシ安息香酸の1日1人当たりの摂取量は0.004mgで、総p-ヒドロキシ安息香酸摂取量の0.4%であった。

清涼飲料水では、検査件数1,453件、検出件数は206件、検出率は14.2%であった。平均濃度は0.0025g/kgで、使用基準(0.10g/kg)の2.5%であった。清涼飲料水からのp-ヒドロキシ安息香酸の1日

1人当たりの摂取量は0.408mgで、総p-ヒドロキシ安息香酸摂取量の38.5%であった。

シロップでは、検査件数13件、果菜果実では、検査件数15件であったが、いずれもp-ヒドロキシ安息香酸は検出されなかった。

2) 対象外食品中の安息香酸

対象外食品の検査件数は、16,189件であり、その内16検体からp-ヒドロキシ安息香酸が検出された。検出率は0.1%であった。検出率の高かった食品は、乾燥果実である干しスモモ(5.9%)、ツユ・タレ(2.1%)等であった。ツユ・タレ中のp-ヒドロキシ安息香酸は原料であるしょう油からのキャリーオーバーが主たる原因と思われる。

対象外食品でp-ヒドロキシ安息香酸の検出されなかった食品で、1,000検体を超えたものは次の通りである。菓子(2,071検体)、魚肉練り製品(1,454検体)、惣菜(1,414検体)、魚介加工品(1,056検体)。

3) 推定摂取量

以上の結果から、日本人の1日1人当たりのp-ヒドロキシ安息香酸の摂取量は1.060mgとなる。これはAD

Iの0.2%に相当する。摂取量の58.9%はしょう油から、次いで38.5%を清涼飲料水から摂取していた。1994年度の調査結果では、p-ヒドロキシ安息香酸の1日1人当たりの摂取量は1.37mgで、今回と同程度であった。

4. プロピオン酸について

プロピオン酸は、プロピオン酸の他にそのカルシウム塩とナトリウムが許可されている。本報告書では使用基準に添って全てプロピオン酸として表示した。プロピオン酸の検査件数は827件であり、その内82件が対象外食品であった(表5)。

1) 許可食品中のプロピオン酸

チーズでは、検査件数294件、検出件数は18件、検出率は6.1%であった。平均濃度は0.0352g/kgで、使用基準(3.0g/kg)の1.2%であった。チーズからのプロピオン酸の1日1人当たりの摂取量は0.12mgで、総プロピオン酸摂取量の2.2%であった。

パンでは、検査件数182件、検出件数は21件、検出率は11.5%であった。平均濃度は0.0641g/kgで、使用基準(2.5g/kg)の2.

6%であった。パンからのプロピオン酸の1日1人当たりの摂取量は2.05 mgで、総プロピオン酸摂取量の37.8%であった。

洋菓子では、検査件数269件、検出件数は17件、検出率は6.3%であった。平均濃度は0.0333 g/kgで、使用基準(2.5 g/kg)の1.3%であった。洋菓子からのプロピオン酸の1日1人当たりの摂取量は0.16 mgで、総プロピオン酸摂取量の2.9%であった。

2) 対象外食品中のプロピオン酸

対象外食品の検査件数は、82件であり、その内3検体からプロピオン酸が検出された。検出率は3.7%であった。プロピオン酸が検出された食品は、冷凍ピザ(3検体中1検体)、魚介加工品(6検体中1検体)、調味料(5検体中1検体)であった。

検査の行われた対象外食品でプロピオン酸の検出されなかった食品と検査件数は次の通りである。対象外の菓子(37検体)、乳製品(5検体)、塩蔵魚介類(3検体)、ジャム(2検体)等。

3) 推定摂取量

以上の結果から、日本人の1日1人

当たりのプロピオン酸の摂取量は5.43 mgとなる。プロピオン酸は食品中の天然常在成分であり摂取量の内天然成分に由来している部分があるものと考えられる。摂取量の41.2%は対象外食品である魚介加工品から、次いで37.8%を対象食品であるパンから摂取していた。1994年度の調査結果では、プロピオン酸の1日1人当たりの摂取量は3.88 mgで、今回と同程度であった。なお、プロピオン酸はA₁化合物で、ADIは制限がない。

5. ソルビン酸について

ソルビン酸は、ソルビン酸の他にそのカリウム塩が許可されている。本報告書では使用基準に添って全てソルビン酸として表示した。ソルビン酸の検査件数は41,520検体であり、その内14,276検体が対象外食品であった(表6)。

1) 許可食品中のソルビン酸

許可食品の内、検出率の最も高かったものはイカ・タコ燻製品で86.4%であった(検査件数272検体、その内235検体でソルビン酸を検出)。使用基準値に対する比率で最も高かったものは同じくイカ・タコ燻製品で使用基準(1.5 g/kg)の41.2%であった。摂取量、摂取率共に最も高

く関与している食品は、魚肉練り製品で、前者は1日1人当たり7.83mg、後者は総摂取量の30.1%に相当した。

2) 対象外食品中のソルビン酸

対象外食品の検査件数は、14,276件であり、その内747検体からソルビン酸が検出された。検出率は5.2%であった。ソルビン酸が検出された食品は、

対象外の漬け物で152検体中48検体(31.6%)に認められた。また、摂取量に最も大きく関与した食品はパンで、総ソルビン酸摂取量の5.1%であった。

検査の行われた対象外食品でソルビン酸の検出されなかった食品と検査件数は次の通りである。果実ソース(304検体)、ビン・缶詰食品(295検体)、農産加工品(192検体)、対象外アルコール飲料(133検体)、水煮野菜(94検体)、果実のシロップ漬(86検体)、卵加工品(72検体)、酢(47検体)、アイスクリーム(43検体)等。

3) 推定摂取量

以上の結果から、日本人の1日1人当たりのソルビン酸の摂取量は26.04mgとなり、ADI(1,250m

g)の2.1%であった。総摂取量のうち、30.1%を魚肉練り製品から、次いで16.9%を食肉製品から摂取していた。1994年度の調査結果では、ソルビン酸の1日1人当たりの摂取量は32.9mgで、今回よりやや多かった。

6. 集計に当たって問題となった点

集計及び摂取量の推定にあたって問題となった点については既に前回の調査時に考察したところであるが、要約すると次のような問題点がある。

1) 原資料について

測定対象食品のサンプリング方法
(行政試験の目的)

個別定量値(生データ)なし(特に、対象外及びその他の食品)

2) 集計について

検出限界値以下の濃度の扱い

対象外食品の取り扱い(食品の分類が一定でない)

使用基準による食品の分類と、国民栄養調査表による食品の分類が異なる事、などがある。

3) 今回の調査について

プロピオン酸は、前回の調査(1994年度)と同様、検査件数が少なく他の保存料の1/20以下であった。特に、対象外食品の検査件数は非常に

少なかった。特に、魚介加工品では検査は6検体に過ぎず、その内1検体のみがプロピオン酸を検出している。魚介加工品の喫食量は比較的多いため、この1検体が摂取量と寄与率に大きく影響した。

1994年度の調査結果（平成6～8年度厚生科学研究）を食品衛生研究に発表したもので別刷を添付する。

結論

1996年度（平成8年度）の全国自治体による食品中の食品添加物の行政検査結果を基に、わが国における保存料（安息香酸、デヒドロ酢酸、p-ヒドロキシ安息香酸、プロピオン酸、及びソルビン酸）の使用実態と1日1人当たりの摂取量の推定を行った。

1. 上記保存料の総検査件数は112, 131検体であった。
2. 食品中の各保存料の濃度は、上記の順に、使用基準の7.8, 0.4, 2.9, 1.7, 及び14.1%であった。
3. 1日1人当たりの摂取量は、各々, 11.0, 0.0474, 1.06, 5.43, 及び26.0mgで、ADIに対して摂取量の最も高かったものは、安息香酸で、ADIの4.4%であった。

4. 摂取量及び対ADI比は、1994年度の行政検査結果に基づく結果と大きな差異はなかった。

5. 摂取量に対して関与率の最も高かった食品は、上記の保存料の順に、清涼飲料水（摂取量の82.7%）、菓子（同56.7%）、醤油（同58.9%）、魚介製品（同41.2%）、魚肉練り製品（同30.1%）であった。

表1. アンケート調査による食品添加物別の検査実施自治体数と検査件数(回答数)

食品添加物	回答自治体数		回答自治体に対する検査実施自治体の割合(%)		検査件数		(倍)
	(1994年)	(1996年)	(1994年)	(1996年)	(1994年)	(1996年)	
安息香酸	85	90	1.06	90.0	13944	28272	2.03
テヒトロ酢酸	51	64	1.25	64.0	9828	22613	2.30
パラオキシ安息香酸	74	81	1.09	81.0	9876	18899	1.91
プロピオン酸	43	47	1.09	47.0	828	827	1.00
ソルビン酸	92	98	1.07	98.0	38133	41520	1.09
合計(平均)					72609	112131	1.54

表2. 安息香酸

食品	使用基準		検査		検出率		検出検体		対基準値		全検査検体		対基準値		食品喫食量		食添採取量		寄与率 (%)
	(g/kg)	自治体数	検査件数	検出件数	(%)	平均(g/kg)	比率(%)	平均(g/kg)	比率(%)	(g/day/man)	(mg/day/man)	(%)	(%)	(g/day/man)	(mg/day/man)	(%)			
キヤピア	2.5	4	6	5	83.3	0.406	16.2	0.338	13.5	0.1	0.034	0.3							
菓子用ﾊﾞｰｽﾄ果汁	1.0	2	8	2	25.0	0.040	4.0	0.010	1.0	0.1	0.001	0.0							
ﾌﾞｰｶﾞｼﾞ	1.0	12	30	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	1.9	0.000	0.0							
清涼飲料水	0.60	69	1791	549	30.7	0.198	33.0	0.061	10.1	150.2	9.125	82.7							
ｼﾛｯｼﾞ	0.60	14	31	9	29.0	0.267	44.4	0.077	12.9	0.1	0.008	0.1							
ｼﾖｰ油	0.60	61	976	194	19.9	0.282	47.0	0.056	9.4	20.7	1.161	10.5							
対象外		82	25430	586	2.3	0.136		0.003		594.8									
合計(平均)		90	28272	1345	4.8				7.8	767.9									
対象外内訳																			
佃煮		51	936	49	5.2	0.081		0.004		3.0	0.013	0.1							
魚介加工品		39	1496	7	0.5	0.375		0.002		9.9	0.017	0.2							
魚肉練製品		56	2981	3	0.1	0.473		0.000		13.0	0.006	0.1							
調味料		21	401	56	14.0	0.203		0.028		3.6	0.102	0.9							
野菜果実加工品		24	1156	17	1.5	0.150		0.002		0.1	0.000	0.0							
煮豆		43	488	15	3.1	0.061		0.002		2.4	0.005	0.0							
ﾄｰｽ		31	279	3	1.1	0.037		0.000		3.0	0.001	0.0							
ｼﾞｭ、ﾀﾞｼ		20	253	13	5.1	0.101		0.005		0.4	0.002	0.0							
味噌		37	418	1	0.2	0.020		0.002		15.7	0.030	0.3							
醤油漬		54	1363	71	5.2	0.082		0.004		6.1	0.026	0.2							
ﾂｸﾞﾌﾞ漬		43	415	2	0.5	0.020		0.000		4.6	0.000	0.0							
みそ漬		25	96	2	2.1	0.023		0.000		0.3	0.000	0.0							
塩漬		32	287	11	3.8	2.079		0.080		2.9	0.231	2.1							
酢漬		48	627	6	1.0	0.042		0.000		2.1	0.001	0.0							
ｼｷﾞﾏ		23	100	1	1.0	0.040		0.000		1.1	0.000	0.0							
ﾁｰｽﾞ		23	399	36	9.0	0.016		0.001		3.4	0.005	0.0							
めん類		20	271	7	2.6	0.064		0.002		42.2	0.070	0.6							
かﾋﾞｼﾞ詰		23	264	1	0.4	0.410		0.002		8.4	0.013	0.1							
食肉製品		55	2136	11	0.5	0.145		0.001		10.3	0.008	0.1							
菓子		58	2886	25	0.9	0.072		0.001		43.7	0.027	0.2							
乾燥果実		32	331	27	8.2	0.064		0.005		0.8	0.004	0.0							
惣菜		57	2738	116	4.2	0.084		0.004		19.7	0.070	0.6							
乳製品		16	311	45	14.5	0.013		0.002		31.4	0.061	0.6							
ｼﾛｯｼﾞ漬		6	90	2	2.2	0.010		0.000		0.1	0.000	0.0							
果汁		4	61	1	1.6	0.020		0.000		11.2	0.004	0.0							
ｲﾝｽﾞ食品		7	126	3	2.4	0.127		0.003		1.4	0.004	0.0							
健康食品		2	33	4	12.1	0.020		0.002		0.1	0.000	0.0							
合計採取量										11.031		100.0							

表3. 子ヒドロ酢酸

食品	使用基準 (g/kg)	自治体数	検査件数	検出件数	検出率 (%)	検出検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	全検査検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	食品喫食量 (g/日/人)	食添摂取量 (mg/日/人)	寄与率 (%)
チーズ	0.50	35	510	14	2.7	0.220	44.0	0.00604	1.2	3.4	0.0205	43.3
バター	0.50	6	16	0	0.0	0.000	0.0	0.00000	0.0	0.9	0.0000	0.0
マーガリン	0.50	14	44	0	0.0	0.000	0.0	0.00000	0.0	1.9	0.0000	0.0
対象外	—	56	22043	2	0.0	0.870	—	0.00008	—	761.7	—	—
合計	—	64	22613	16	0.1	—	—	—	0.4	767.9	—	—
対象外内訳(検出食品のみ)	—	46	2829	2	0.1	0.87	—	0.00062	—	43.7	0.0269	56.7
菓子	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
合計摂取量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0474	100.0

表4. P-ヒドロキシ安息香酸

食品	使用基準 (g/kg)	自治体数	検査件数	検出件数	検出率 (%)	検出検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	全検査検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	食品喫食量 (g/日/人)	食添摂取量 (mg/日/人)	関与率 (%)
醤油	0.25	53	867	415	47.9	0.0630	25.2	0.0301	12.1	20.7	0.624	58.9
果実ソース	0.20	33	309	14	4.5	0.1175	58.8	0.0053	2.7	3.0	0.016	1.5
酢	0.10	13	53	1	1.9	0.0900	90.0	0.0017	1.7	2.5	0.004	0.4
清涼飲料水	0.10	63	1453	206	14.2	0.0178	17.8	0.0025	2.5	161.4	0.408	38.5
シロツヅ	0.10	7	13	0	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0	0.1	0.000	0.0
果実果菜表皮	0.012	4	15	0	0.0	0.0000	0.0	0.0000	0.0	64.1	0.000	0.0
対象外	—	68	16189	16	0.1	0.0641	—	0.0001	—	619.0	—	—
合計	—	81	18899	652	3.4	—	—	—	3.2	767.9	—	—
対象外内訳(検出食品のみ)												
佃煮	—	36	545	4	0.7	0.0085	—	0.0001	—	3.0	0.000	0.0
煮豆	—	32	315	1	0.3	0.0400	—	0.0001	—	2.4	0.000	0.0
食肉製品	—	40	1271	2	0.2	0.0300	—	0.0000	—	10.3	0.000	0.0
醤油漬	—	38	800	3	0.4	0.0400	—	0.0002	—	6.1	0.001	0.1
干入モモ	—	6	17	1	5.9	0.1900	—	0.0112	—	0.1	0.001	0.1
調味料	—	16	355	2	0.6	0.2100	—	0.0012	—	3.6	0.004	0.4
タレ, ツユ	—	19	141	3	2.1	0.0607	—	0.0013	—	0.4	0.001	0.0
合計摂取量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.060	—	100.0

表5. フロピオン酸

食品	使用基準 (g/kg)	自治体数	検査件数	検出件数	検出率 (%)	検出検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	全検査検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	食品喫食量 (g/日/人)	食添摂取量 (mg/日/人)	寄与率 (%)
チーズ	3.0	24	294	18	6.1	0.575	19.2	0.0352	1.2	3.4	0.12	2.2
パン	2.5	12	182	21	11.5	0.556	22.2	0.0641	2.6	32.0	2.05	37.8
洋菓子	2.5	28	269	17	6.3	0.526	21.1	0.0333	1.3	4.8	0.16	2.9
対象外	—	20	82	3	3.7	0.227	—	0.0083	—	727.7	—	—
合計(平均)	—	47	827	59	7.1	—	—	—	1.7	767.9	—	—
対象外内訳(検出のみ)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
冷凍ピザ	—	2	3	1	33.3	0.150	—	0.0500	—	0.4	0.02	0.4
魚介加工品	—	4	6	1	16.7	0.380	—	0.0633	—	35.3	2.24	41.2
調味料	—	3	5	1	20.0	0.150	—	0.0300	—	28.2	0.85	15.6
合計摂取量	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5.43	100.0

表6. ソルビン酸

食品	使用基準 (g/kg)	自治体数	検査件数	検出件数	検出率 (%)	検出検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	全検査検体 平均(g/kg)	対基準値 比率(%)	食品喫食量 (g/日/人)	食添摂取量 (mg/日/人)	寄与率 (%)
子一ズ	30	39	549	24	4.4	0.618	20.6	0.027	0.9	3.4	0.09	0.4
魚肉練り製品	20	97	7644	4589	60.0	1.004	50.2	0.603	30.1	13.0	7.83	30.1
魚肉製品	20	3	3	2	66.7	0.105	5.3	0.070	3.5	0.1	0.01	0.0
食肉製品	20	91	4087	1912	46.8	0.912	45.6	0.426	21.3	10.3	4.39	16.9
うい	20	16	500	16	3.2	0.219	10.9	0.007	0.4	0.1	0.00	0.0
いかたご	1.5	45	272	235	86.4	0.715	47.7	0.618	41.2	0.5	0.31	1.2
あん	10	55	857	161	18.8	0.473	47.3	0.089	8.9	0.1	0.01	0.0
菓子用果実ペースト(食材)	10	5	70	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0	0.00	0.0
粕漬	10	53	228	129	56.6	0.416	41.6	0.235	23.5	1.1	0.26	1.0
麴漬	10	40	163	99	60.7	0.499	49.9	0.303	30.3	0.1	0.03	0.1
塩漬	10	52	572	68	11.9	0.506	50.6	0.060	6.0	2.9	0.17	0.7
醤油漬	10	85	2594	2058	79.3	0.507	50.7	0.402	40.2	6.1	2.45	9.4
みそ漬	10	47	233	140	60.1	0.489	48.9	0.294	29.4	0.3	0.09	0.3
たくあん漬	10	79	905	704	77.8	0.457	45.7	0.356	35.6	4.6	1.64	6.3
(漬け物一括)	10	13	822	453	55.1	0.496	49.6	0.273	27.3	0	0.00	0.0
キャンディチョコレート	10	4	5	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.1	0.00	0.0
魚介乾製品	10	64	1128	427	37.9	0.427	42.7	0.162	16.2	7.7	1.24	4.8
ジャム	10	33	208	25	12.0	0.276	27.6	0.033	3.3	1.1	0.04	0.1
シロツブ	10	14	31	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.1	0.00	0.0
佃煮	10	80	1794	1091	60.8	0.485	48.5	0.295	29.5	3.0	0.88	3.4
煮豆	10	70	953	364	38.2	0.395	39.5	0.151	15.1	2.4	0.36	1.4
ニョッキ	10	0	0	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.1	0.00	0.0
ワラ-ペースト類(食材)	10	26	230	83	36.1	0.571	57.1	0.206	20.6	0.1	0.02	0.1
マ-ガリン	10	12	36	2	5.6	0.540	54.0	0.030	3.0	1.9	0.06	0.2
みそ	1.0	60	943	246	26.1	0.487	48.7	0.127	12.7	15.7	2.00	7.7
ケチャップ	0.50	7	24	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	1.2	0.00	0.0
酢漬	0.50	78	1227	851	69.4	0.279	55.7	0.193	38.6	2.1	0.41	1.6
ス-プ	0.50	4	17	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.1	0.00	0.0
つゆたれ	0.50	23	218	6	2.8	0.098	19.7	0.003	0.5	0.4	0.00	0.0
干しすもも	0.50	19	108	52	48.1	0.300	59.9	0.144	28.9	0.1	0.01	0.1
甘酒	0.30	6	9	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.1	0.00	0.0
発酵乳	0.30	10	156	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	9.7	0.00	0.0
果実酒	0.20	39	509	95	18.7	0.128	64.2	0.024	12.0	1.7	0.04	0.2

↓

77.6

雑酒	0.20	8	26	4	15.4	0.128	638	0.020	9.8	0.1	0.00	0.0
乳酸菌飲料	0.050	15	123	5	4.1	0.062	123.2	0.003	5.0	0.1	0.00	0.0
対象外食品	---	88	14276	747	5.2	0.349	---	0.018	---	677.5	---	---
合計(平均)	---	98	41520	14588	35.1	---	---	---	14.1	767.9	---	---
対象外内訳(検出食品のみ)	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---
そうざい	---	69	3760	209	5.6	0.347	---	0.019	---	19.7	0.38	1.5
魚介加工品	---	51	1067	105	9.8	0.462	---	0.045	---	12.6	0.57	2.2
菓子	---	70	3724	278	7.5	0.301	---	0.022	---	43.7	0.98	3.8
調味料	---	17	394	2	0.5	0.365	---	0.002	---	10.2	0.02	0.1
醤油	---	38	471	3	0.6	0.505	---	0.003	---	20.7	0.07	0.3
清涼飲料水	---	45	1202	2	0.2	0.135	---	0.000	---	161.4	0.04	0.1
対象外漬物	---	27	152	48	31.6	0.439	---	0.139	---	0.8	0.11	0.4
乾燥果実	---	30	261	39	14.9	0.279	---	0.042	---	0.7	0.03	0.1
めん	---	22	210	1	0.5	0.650	---	0.003	---	42.2	0.13	0.5
魚卵	---	18	126	9	7.1	0.472	---	0.034	---	1.2	0.04	0.2
ハバ	---	8	81	12	14.8	0.278	---	0.041	---	32.0	1.32	5.1
合計摂取量	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	26.04	100.0

表7. 保存料の摂取量とADIとの比較

保存料	1日摂取量 (mg/人)		文献値					ADI(mg/ 50kg体重)
	本調査結果	ADI比(%)	日本*1	日本*2	日本*3	フィンランド*4	イギリス*5	
安息香酸	11.0	4.4	11.0	4.20	2.4	40	48.9	250
デヒドロ酢酸	0.0474		0.0769	0.63	0.1	—	—	—
p-ヒドロキシ安息香酸	1.06	0.2	1.37	0.35	0.124*6	0.18*6	0.1*6	500*6
プロピオン酸	5.43		3.88	1.05	2.2	16.0	4.9	制限なし
ソルビン酸	26.0	2.1	32.9	33.18	27.5	37.0	29.4	1250

- *1 同一方法による1994年度の調査
- *2 生産流通量の調査
- *3 マーケットバスケット法による調査
- *4 公的分析結果及び文献値の利用
- *5 生産使用量の調査
- *6 エステル類の合計

19980581

ここから 14 頁分は雑誌/図書等に掲載された論文となりますので
下記の「研究成果の刊行に関する一覧表」をご参照ください。

研究成果の刊行に関する一覧表

**1994 年度の行政検査結果を基に推定した食品添加物の食品中の濃度
と摂取量**

石綿 肇、山田 隆

食品衛生研究 48(9) 1998 P.67-80

分担研究報告書

ゴム製器具中の残存化学物質に関する研究 —シリコーンゴム—

分担研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

協力研究者 渡辺 悠二 東京都立衛生研究所

研究要旨

ゴム製器具の中で、最も広範に使用されているシリコーンゴムについて、製品中に残存する化学物質の検討を行った。試料としては、ほ乳びん、おしゃぶり用乳首、弁当箱、調味料入れ等のパッキング、調理用ゴムベラなど、23検体のシリコーンゴム製品を用いた。材質試験は、試料をシクロヘキサン：2-プロパノール(1:1)混液で抽出し、GC/MSで残存化合物の検索を行い、それらの定量を行った。また、試料の一部について試験片を作成し、20%エタノールで60°C30分間、及び*n*-ヘプタンで25°C60分間の溶出試験を行い、溶出量をGC/MSで定量した。

材質中に残存する添加剤としては、酸化防止剤のBHT、可塑剤のフタル酸ジブチル(DBP)及びフタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が検出されたが、検出頻度、検出量ともにそれほど高くはなかった。そのほかに、すべての試料から、ジメチルシロキサンの環状オリゴマー群が検出された。これらの環状ポリジメチルシロキサンは分子量分布により3グループに分類された。環状ポリジメチルシロキサンは、原料物質の未反応体、または、湿潤剤、充填剤等として添加されたものと推定された。溶出試験を行ったところ、20%エタノール60°C30分間では、いずれの化合物も溶出は認められなかったが、*n*-ヘプタン25°C60分間では環状ポリジメチルシロキサン類及びDEHPの溶出が認められた。

A. 研究目的

ゴム製器具とは、天然ゴム、合成ゴム、それらのラテックス、ブレンド可能なゴムを2種類以上ブレンドしたゴム、プラスチックとの複合材等をいう。

従来天然ゴム及び天然ゴムラテックスが主として使用されてきたが、1970年代以降合成ゴムの製造が盛んとなり、シリコーンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴムなどの合成ゴムが多く使用されるようになった。

合成ゴムはそれぞれの原料モノマーの重合により合成される。さらに、それらの重合及び加工工程において、架橋剤、加硫剤、加硫促進剤、酸化防止剤、補強剤、充填剤などの添加剤を多数加えることが一般的である。そのため、多種類の化学物質がゴム製品中に残存する可能性がある。しかし、ゴム製器具中に残存する化学物質やその溶出に関する報告

は少なく、その実態はほとんど明らかにされていない。

そこで、今年度は、ゴム製品のうち、食品用器具類に広範に使用されているシリコーンゴムをとりあげ、製品中の残存化学物質の種類や残存量、及びそれらの溶出傾向を明らかにすることとした。

B. 研究方法

1. 試料

シリコーンゴム製乳首：7検体（ほ乳器用5検体、おしゃぶり用2検体）

シリコーンゴム製パッキング：13検体（密封容器及び弁当箱用8検体、ピッチャー、しょうゆ入れ、魔法瓶、電子ジャー、工場配管用各1検体）

シリコーンゴム製調理用ゴムベラ：3検体
表1に試料一覧を示した。

2. 試薬

2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol(BHT)、Di-*n*-butyl phthalate(DBP)、Di(2-ethylhexyl)phthalate(DEHP)：東京化成工業製

Dodecamethylcyclohexasiloxane(D6)：信越化学工業製

シクロヘキサン、2-プロパノール、アセトニトリル：HPLC用、片山化学工業製

n-ヘキサン：残留農薬分析用、片山化学工業(株)製

エタノール、無水硫酸ナトリウム：残留農薬分析用、和光純薬工業(株)製

n-ヘプタン：試薬特級、和光純薬工業(株)製

水：MILLI-Q SP(Millipore社製)により製造した超純水。

フィルター：サンプレップLCR13-LH、孔径0.5 μ m、直径13 mm、Millipore社製

3. 装置

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)：ガスクロマトグラフ HP5890 SeriesII plus、質量分析計 5972 Series、Hewlett Packard社製

恒温チャンバー：ST-120、タバイエスペック(株)社製

4. GC/MS測定条件

カラム：DB-1(0.25 mm i.d.×5 m、膜厚0.1 μ m) J&W Scientific社製の長さ 30 mのカラムを 5 mに切断したもの。

カラム温度：50°C→20°C/min→300°C

注入口温度：250°C

インレット温度：280°C

キャリアガス：He、3.0 mL/min

注入量：1 μ L、スプリットレス注入

イオン化電圧：70 eV

イオン加速電圧：1.9 kV

測定モード：SCAN

MS測定範囲：m/z 50~700

スキャン回数：1.1/sec

5. 材質試験

試料を細切し、その0.5 gにシクロヘキサン-2-プロパノール(1:1)混液10 mLを加え、37°Cで一晩浸漬後ろ過した。この 5 mLを窒素気流下約 0.2 mLに濃縮し、50°Cのアセトニトリル約4.5 mLを加えて十分に攪拌した。室温でアセトニトリルを加え、5 mLに定容し

た後、その一部を孔径0.5 μ mのフィルターでろ過して試験溶液とし、GC/MSにより測定した。

6. 溶出試験

試料は縦1 cm、横1.5 cmの試験片とし、表面積及び重量を測定した。試験片2枚(表面積約 6 cm²)は、あらかじめ試験温度に保った溶出溶媒6 mLに浸し、20%エタノールを用いた場合には 60°Cで30分間、*n*-ヘプタンを用いた場合には 25°Cで60分間溶出試験を行った。

20%エタノールによる溶出液は、*n*-ヘキサン2 mLで3回抽出し、*n*-ヘキサン層は無水硫酸ナトリウムで脱水し 減圧下で濃縮して0.5 mLとし、試験溶液とした。*n*-ヘプタンによる溶出液は、濃縮して0.5 mLとし、試験溶液とした。試験溶液はGC/MSにより定量した。

C. 研究結果及び考察

1. 材質中の残存化学物質の同定

シリコンゴム製品 23検体の材質試験溶液をGC/MSにより測定したところ、すべての試料でトータルイオンクロマトグラム上に多数のピークが示された(図1)。

それらのピークについて既報¹⁾の添加剤89種類の保持時間及びマススペクトルと比較したところ、酸化防止剤の BHT、可塑剤の DBP 及びDEHPの3種類が同定された。

それ以外のピークについて検討を行ったところ、その多くはm/z 73、147、221、281等にフラグメントイオンをもち、開裂パターンに共通性がみられ、同じ系列の化合物群と推定された。

さらに、NIST(米国標準品技術研究所)のマススペクトルライブラリーにより検索を行ったところ、RT 2.0分のピークがdodecamethyl cyclohexasiloxane(D 6, 図2)、3.0分が tetradecamethylcycloheptasiloxane(D 7, 図3)、3.9分が hexadecamethylcyclooctasiloxane(D 8, 図4)、4.7分が octadecamethylcyclononasiloxane(D 9, 図5)、5.5分が eicosamethylcyclodecasiloxane(D 10, 図6)と一致した。

これらの化合物のうち、標準品が入手できたD 6についてGC/MSを測定したところ、保

保持時間、マススペクトルともに、試料中の2.0分のピークと一致し、この化合物がD 6であることが確認された。

D 6の化学構造式は、図7に示すようにジメチルシロキサンが6個環状に結合した環状ポリジメチルシロキサンである。また、これらの低分子の環状ポリジメチルシロキサン類は、シリコーンゴムの原料として使用されるとともに、シリコーンゴムの充填剤、湿潤剤などの添加剤としても使用される。

以上のことから、3.0分、3.9分、4.7分、5.5分のピークも、NISTライブラリーで示されたとおりの、ジメチルシロキサンが7、8、9及び10個結合した環状ポリジメチルシロキサンであると結論された。また、それらの保持時間以降に規則的に出現するピーク群も、ジメチルシロキサンが1個ずつ増加した、環状ポリジメチルシロキサンであると推定された。

シリコーン樹脂製品は、いずれも環状ポリジメチルシロキサンが残存していたが、残存量や残存パターンは様々であった。

最も残存量が多いのは、主にD 15及びD 16であるが、D 7、D 9、D 17、D 18が最大値を示す試料もあった。各環状ポリジメチルシロキサンの単独ピークの最大値は260~1,520 $\mu\text{g/g}$ 、合計値は3,340~14,690 $\mu\text{g/g}$ であった。

すべての製品(23検体)には、D 15~17を主ピークとする環状ポリジメチルシロキサン群(グループC)が残存していた。そのほかに、11検体でD 7~8を主ピークとする環状ポリジメチルシロキサン群(グループA)、8検体でD 9~10を主ピークとする環状ポリジメチルシロキサン群(グループB)も検出された。

環状ポリジメチルシロキサン群のうち、グループCはすべての試料から検出されたことから原料由来、グループA及びBは検出頻度が低いことから添加剤として使用されたものと推測された。

2. 材質中の残存化学物質の定量

今回のGC/MSの測定条件では、D 6からD 27までの環状ポリジメチルシロキサンを検出することができた。各化合物の標準品を入手

することはできなかったので、標準品を入手できたD 6で検量線を作成し、トータルイオンクロマトグラム面積をもとに定量した。

表2に、シリコーンゴム製品23検体中の、環状ポリジメチルシロキサン(D 6~D 27)の含有量、表3にそれらをグループA~Cに分割した場合の、それぞれの含有量及び全体の合計量、検出されたその他の添加剤の含有量を示した。グループの分割はそれぞれのピーク頂点が描く曲線の変位点で行った。

23検体すべてに、D 15~17を中心とする環状ジメチルシロキサン群(グループC)が存在しているが、これらの含有量は2,250~13,670 $\mu\text{g/g}$ であり、残存する環状ジメチルシロキサンの大半を占めていた。

そのほか、D 7~8を中心とするグループAが11検体中に310~1,630 $\mu\text{g/g}$ 、D 10~11を中心とするグループBが8検体中に550~5,540 $\mu\text{g/g}$ 残存していた。

環状ポリジメチルシロキサンの残存量や各グループの存在比と、試料の用途では、特に関連はみられなかった。

一方添加剤については、酸化防止剤であるBHTが12検体中に80~480 $\mu\text{g/g}$ 、可塑剤のフタル酸ジブチル(DBP)が9検体中に60~80 $\mu\text{g/g}$ 、フタル酸ジ(2-エチルヘキシル)(DEHP)が5検体中に60~5,830 $\mu\text{g/g}$ 残存していた。

検出された添加剤は、すべてパッキング及びヘラからであり、乳首の7検体からはいずれの添加剤も検出されなかった。

パッキング3は、しょうゆ入れのふたのパッキングであったが、DEHPの残存量が高く、材質の柔軟性を増加させるために添加したものと考えられた。

一方、DBPはパッキング13検体中8検体から検出されたが、60~80 $\mu\text{g/g}$ といずれも含有量が低く、意図的に添加されたのか製造時等に混入したのか判断できなかった。

3. 食品擬似溶媒による溶出試験

乳首3及び5、パッキング3及び10の4検体について、試験片を作成し、20%エタノール60°C30分間、及びn-ヘプタン25°C60分間で溶出試験を行った。

表4に示すように、20%エタノール60°C30分間では、環状ポリジメチルシロキサン、添

加剤ともに溶出は認められなかった。一方、*n*-ヘプタン25°C60分間では、BHT、DBPの溶出は認められなかったが、環状ポリジメチルシロキサンは333~850 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、DEHPはパッキング3で60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の溶出が見られた。材質中の残存量の大半が溶出したものと推定された。

D. 考察

ほ乳びん及びおしゃぶりの乳首、密閉容器、調味料入れなどのパッキング、調理用ゴムベラなどに使用されているシリコンゴムについて、製品中に残存している化学物質の検索を行った。添加剤では、酸化防止剤のBHT、可塑剤のDBP、DEHPが検出されたが、検出頻度、含有量ともに、それほど高くなかった。

このほかに、規則性のある多数のピークからなる化合物群が検出され、dodecamethylcyclohexasiloxane(D6)、tetradecamethylcycloheptasiloxane(D7)などの環状ポリジメチルシロキサン類であることが判明した。

残存していた環状ポリジメチルシロキサンは、分子量分布により3グループに分類された。D15~17を主ピークとする環状ポリジメチルシロキサン群はすべての試料から検出され、また11検体からD7~8を、8検体からD9~10を主ピークとする、より分子量の低い環状ポリジメチルシロキサン群が観察された。前者はシリコンゴムの原料由来、後者はシリコンゴムに添加された充填剤、湿潤剤等に由来すると推定された。

環状ポリジメチルシロキサンの残存量をD6を基準として定量すると、3,310~14,690 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。また、添加剤は、BHTが80~480 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、DBPが60~80 $\mu\text{g}/\text{g}$ 、DEHPが60~5,830 $\mu\text{g}/\text{g}$ であった。

さらに、溶出試験を行ったところ、20%エタノール60°C30分間ではいずれの化合物の溶出もみられなかったが、*n*-ヘプタン25°C60分間では、残存していた環状ポリジメチルシロキサン及びDEHPの大半が溶出した。

このことから、一般的な使用条件では環状ポリジメチルシロキサンや添加剤の溶出は生じないが、脂溶性の食品と接触して高温で使用された場合には溶出する可能性があること

が示唆された。

環状ポリジメチルシロキサンの毒性については、Liebermanら²⁾が、マウスの静脈投与において、蒸留した環状ポリジメチルシロキサン(D3~6)のLD₅₀は28 g/kgであるが、D4のみを投与したときのLD₅₀は6~7 g/kgであること、また、肺及び肝臓に炎症を起こし、肝細胞に壊死がみられ、血清中の酵素であるalanine aminotransferase, aspartate aminotransferase, lactic acid dehydrogenaseが上昇したことを報告している。

これらの毒性は、静脈投与によるものであり、また、分子量がより小さい環状ポリジメチルシロキサンであることから、食品用器具中に残存している環状ポリジメチルシロキサンの経口毒性とは大きく異なるものと考えられる。しかし、食品用器具中に残存する環状ポリジメチルシロキサンの毒性についても、検討を行う必要がある。

E. 結論

シリコンゴム製器具から検出された添加剤は、BHT、DBP、DEHPの3種類のみで残存量も高くはなかった。このほかに環状ポリジメチルシロキサンが多数残存しており、原料由来または充填剤、湿潤剤等として添加されたものと推定された。残存していたDEHP及び環状ポリジメチルシロキサン群は、20%エタノール60°C30分間では溶出はみられなかったが、*n*-ヘプタン25°C60分間では溶出した。環状ポリジメチルシロキサンについては、情報等も少なく、さらに検討を行う必要がある。

F. 参考文献

- 1) 河村葉子、渡辺一成、左山佳代、武田由比子、山田 隆：食衛誌. 38, 307~318 (1997).
- 2) M.W.Lieberman, E.D.Lykissa, R.Barrios, C.N.Ou, G.Kala, S.V.Kala: Environ. Health Perspect. 107, 161~165 (1999)

G. 研究発表

1. 論文発表 なし
2. 学会発表 なし

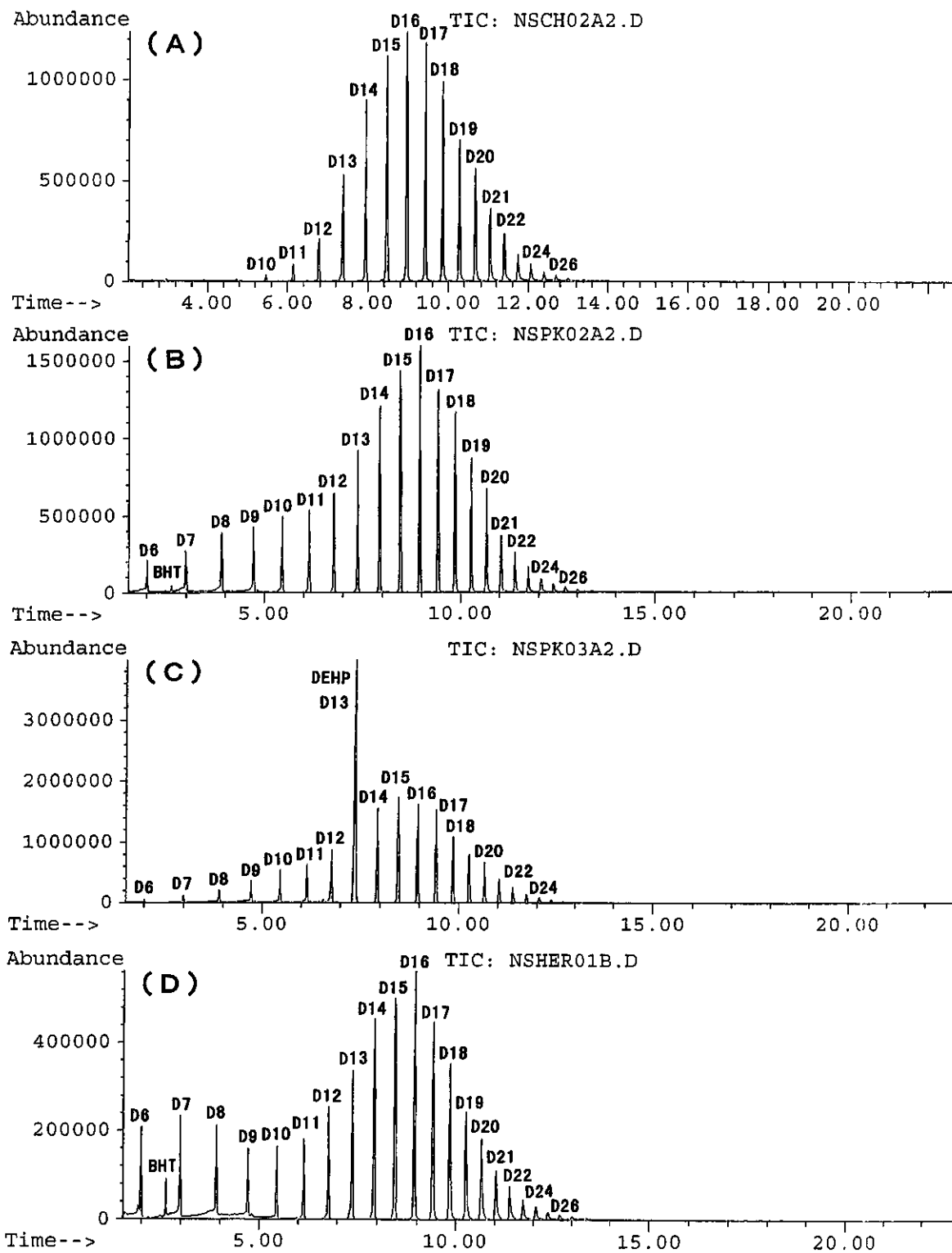


図1 シリコーンゴム製品のGC/MSトータルイオンクロマトグラム
 (A) 乳首2 (B) パッキング2 (C) パッキング3
 (D) 調理用ヘラ1