

倍であり、甘草のように後味をひく甘味特性を持っている¹⁾。したがって、単味で食品に用いる一方、サッカリンやアスパルテームのようなきれのよい甘味料と組み合わせて用いるとより効果的であるといわれている¹⁾。

NHDC は現在、EU の食品添加物リストに収載されており、エネルギー低減または糖無添加の非アルコール飲料、デザート類、菓子類、ビール、ジャム、マーマレード、プレザーブ、ソース等への添加が認められているが、それぞれ添加量の上限が定められている²⁾。また、NHDC には風味の向上あるいは改善効果があることも認められており、この場合には甘味効果のほとんどない 1 ~ 5 mg/kg の添加で十分に効果があるといわれている^{1, 3)}。そこで、EU ではマーガリン、肉製品、フルーツゼリー等、いくつかの食品にかぎって香味増強剤として 5mg/kg を限度に認可されている⁴⁾。しかし、我が国はいずれの用途でもその使用を認めていない。そこで、輸入食品の監視対策の一つとして NHDC の検査を行うことにした。

NHDC の分析法としては HPLC 法を中心にいくつか報告されているが⁵⁻⁸⁾、対象食品が限られるものがほとんどであり、広範囲の食品に適用できる分析法がみあたらない。そこで、広範囲の食品に応用でき、かつ香味増強剤として添加されたものも含めると 1 mg/kg の検出感度が必要であるため、微量分析も念頭におき分析法の開発を試みた。その結果について報告する。

B. 研究方法

1. 試料

市販のレモンジュース、キャンデー、カスタードプリン、ゼリー、果実ソース、オレンジマーマレード、ストロベリージャム、チョコレート、コーンフレーク及び醤油を用いた。

2. 試薬

1)標準原液：NHDC (95%, シグマ社製) 約 100mg を正確にはかり、メタノール-水(1:1)混液に溶解して全量を 100ml としたものを標準原液とした。本液 1ml は NHDC 約 1000 μ g を含有する。

2)標準溶液：標準原液を適宜メタノール-水(1:1)混液で希釈した。

3)前処理用カートリッジ：Sep-Pak Vac C18 (充てん量 1g, Waters 社製)を用いた。カートリッジはあらかじめメタノール 10ml 及び水 10ml で洗浄したものを使用した。

3. 装置

1)高速液体クロマトグラフ：日本分光(株)製 PU-1580 型ポンプ、同 UV-1570 型紫外外部吸収検出器、同 MD-1515 型フォトダイオードアレイ検出器、同 DG-980-50 型デガッサー、同 AS-1555-10 型オートサンプラー、JASCO-BOWIN データ処理システム、(株)島津製作所製 C-R7A plus データ処理装置を適宜組み合わせて使用した。

2)ホモジナイザー：(株)日音医理科機械製作所製ヒスコトロンを用いた。

4. HPLC 条件

カラム：化学物質評価研究機構製 L-column ODS (5 μ m, 4.6mm i.d. \times 250mm)、移動相：アセトニトリル - 0.02%リン酸(25:75)混液、流速：1.0ml/min、検出波長：282nm、カラム温度：40 $^{\circ}$ C、注入量：20 μ L、ス

ペクトル測定波長：200～400nm

5. 試験溶液の調製

清涼飲料水，果実ソース，醤油等の液状食品：試料 10g をメスフラスコにひょう取し，これにメタノール-水(2:8)混液を加えて約 90ml とし，これを 5 分間超音波で処理したのち，メタノール-水(2:8)混液で正確に 100ml とした．必要に応じてろ過または遠心分離を行い，試料溶液とした．

キャンディー等：試料 10g をひょう取し，これに水 20ml を加えて加温して溶かしたのち，これにメタノール-水(2:8)混液を加えて約 90ml とした．これを 5 分間超音波で処理したのち，メタノール-水(2:8)混液で正確に 100ml とした．必要に応じてろ過または遠心分離を行って試料溶液とした．

固形食品：試料を粉碎または細切したのち，その 10g を 50ml の遠心沈殿管にひょう取し，これにメタノール 30ml を加えてホモジナイズした．これを遠心分離して有機層をメスフラスコに分取したのち，さらに残査にメタノール 30ml を加えて同様の操作を 2 回繰り返す，有機層を合わせた．次いで有機層をメタノールを用いて正確に 100ml にメスアップしたのち，その 10ml を取り，溶媒を留去した．得られた残留物をメタノール-水(2:8)混液 10ml で溶解し，試料溶液とした．

6. クリーンアップ及び試験溶液の調製

各試料溶液の 10ml を Sep-pak C18 カートリッジに負荷し，さらに水 5ml で 2 回試料溶液の入っていた容器を洗浄してこれを先のカートリッジに

負荷した．次いでメタノール-水(3:7)混液 10ml で洗浄したのち，メタノール-水(7:3)混液で溶出した．この溶出液 10ml を捕集して試験溶液とした．

7. 定性及び定量

各試験溶液を高速液体クロマトグラフに付し，NHDC 標準品の保持時間と比較して定性を行った．また，NHDC の 0.05～5.0 μ g/ml の標準溶液を作製し，得られた検量線によって定量を行った．

8. 確認試験

試料から NHDC 標準品と保持時間が一致するピークが検出された場合にはフォトダイオードアレイ検出器を用いて確認を行った．

C. 結果及び考察

1. 試料からの抽出

NHDC は水に溶解し難く，また，酢酸エチルなどの比較的極性の有機溶媒にも難溶であるが，アセトン，ジメチルスルホキサイド，メタノールあるいはそれらと水との混合溶媒のような比較的極性の高い溶媒によく溶解することから，これらが抽出溶媒として用いられることが多い^{5, 7)}．

そこで，各種食品からの抽出溶媒について検討したところ，固形食品ではメタノール単独の場合に NHDC の抽出効率が最もよく，かつ同時に移行する油脂分の量も少ないことからメタノールを抽出溶媒とし，ホモジナイザーで攪拌しながら抽出することにした．また，清涼飲料水や果実ソースなどの液状試料やキャンディー等の加温して水に大部分溶解する試料については水のみで希釈する

だけでも十分な回収率が得られたことから、次のクリーンアップでの Sep-Pak Vac C18 カートリッジへの負荷溶媒であるメタノール-水(2:8)混液で希釈し、超音波で処理する方法について検討した。その結果、この方法でも NHDC は十分に抽出され、さらに、本抽出液は次のカートリッジによるクリーンアップの際、そのまま試料溶液として使用することも可能であった。

2. クリーンアップ

メタノールあるいはメタノール-水混液で抽出した場合、食品によっては HPLC で分析を行う際に測定妨害となる夾雑物が極めて多く、高感度分析を行うにはクリーンアップによってこれらをあらかじめ低減しておく必要があった。クリーンアップには簡便なカートリッジタイプのカラムを用いることにし、順相系で各種アルミナ、フロリジル、アミノプロピル、逆相系で C18 及びアミノプロピルを用いて比較検討したところ、C18 を用いた場合に回収率が最もよく、クリーンアップ効果も比較的高いことから C18 カートリッジを用いることにした。

カートリッジに負荷する場合の試料溶液の溶媒については NHDC の水への溶解性の点から水よりもメタノール-水混合溶媒が適当と考えられたが、メタノール含有量が増えると C18 の保持が低下することから、その混合比率について検討した。その結果、メタノール-水の比率が 4:6 の混合溶媒で負荷すると 10ml の負荷量でも NHDC の一部が溶出してしまったが、3:7 では十分に保持され、その後、洗浄溶媒として同溶媒を

50ml 負荷しても溶出しないことが分かった。しかし、実際の試料では同時に混在する有機酸等の夾雑物の影響で保持が弱まる傾向があった。そこで比率はそれらの影響が全くなくなる 2:8 とすることにした。したがって、清涼飲料水、果実ソース等の液状試料、また、キャンディー等の加温すれば水に溶解するような試料については 2:8 の混合溶媒で希釈し、超音波処理したものをろ過あるいは遠心分離してそのまま負荷することにした。しかし、加温して水に溶け、また、メタノール-水(2:8)混液にも溶解するゼリーでは C18 カートリッジでクリーンアップを行う際にカートリッジが詰まって分析不能となった。これはおそらくゼリーに配合されている増粘多糖類等が充てん剤内に析出飽和して、使用不能となったものと思われた。しかし、これらの妨害物はメタノールのみで抽出すると不溶分として除去できたことから、ゼリー等の増粘多糖類を含む食品については固形試料に準じてメタノール抽出を行って分析することにした。固形試料については、抽出溶媒であるメタノールをエバポレーターで除去し、得られた残留物を 2:8 混液に溶解してカートリッジに負荷することとした。洗浄は水、次いでメタノール-水(3:7)混液で行ったが、水のみよりもメタノール-水(3:7)混液での洗浄効果が極めて大きかった。溶出はメタノール-水(7:3)混液としたが、10ml でほぼ溶出させることができた。なお、クリーンアップ用カートリッジとして Mega Bond Elut C18 (1g, Varian 社製)を用いても処理条件や効果は全く同じであった。

3. HPLC 条件の検討

分離カラムに L-column ODS (4.6mm i.d.×250mm, 5 μm)を用いて移動相の最適条件について検討した。移動相としてはメタノール-水系⁵⁾、アセトニトリル-水系⁶⁻⁸⁾及びアセトニトリル-メタノール-水系について各種試料の抽出物を用いて検討したが、夾雑ピークとの分離はアセトニトリル-水系を用いたときが最も良好であり、また、溶媒の比率は 25:75 が適当であった。しかし、アセトニトリル-水(25:75)混液そのままでは NHDC のピークがブロードになり、分離が悪くなる傾向があったが、移動相の pH を 4 以下に調整するとシャープで安定したピークが得られることが分かった。これらの結果から移動相はアセトニトリル-0.02%リン酸(25:75)混液とし、pH を 3 前後に調整して用いることにした。本条件では NHDC は 12 分前後に溶出し、1 試料の分析時間もおおむね 30 分以内であった。なお、NHDC の前駆体であり、柑橘ジュースやマーマレードに含有されるナリンギン及びネオヘスペリジン⁹⁾は試験溶液中にほとんど移行してくるが、HPLC クロマトグラム上の両者の保持時間は 6 分及び 7 分前後であり、NHDC とは十分に分離した。

4. 検量線及び検出限界

各種濃度の標準溶液を調製し、検量線を作成したところ、0.05 ~ 5.0 μg/ml の範囲で良好な直線性が得られた。検出限界は 1.0 μg/g であった。

5. 添加回収試験

市販のレモンジュース、キャンディー、ストロベリージャム、オレン

ジマーマレード、カスタードプリン、ゼリー、チョコレート、コーンフレーク、果実ソース及び醤油に 2.0 μg/g 及び 20 μg/g となるように NHDC を添加し、本法にしたがって添加回収実験を行ったところ、Table 1 に示したように前者で 89.7 ~ 134%、後者で 75.2 ~ 99.4%の回収率が得られた。試料別では液状試料及びキャンディーではいずれも 95%以上と良好な回収率が得られた。しかし、固形試料ではゼリー、ジャム及びマーマレード等を除き、カスタードプリン、コーンフレーク、チョコレートではやや低くなる傾向を示したが、実用上特に問題はないものと思われる。また、コーンフレークでは 2.0 μg/g を添加したもので 134%と高い値を示したが、これは疑似ピークの空白値が加算されたためであり、注意を要することが分かった。しかし、疑似ピークの試料への換算値は 1 μg/g 以下であり、また、フォトダイオードアレイ検出器でスペクトルを測定することで判別が可能であったことから、実用的にはほとんど問題とはならないと考えられる。しかしながら、特に検出量が 1 ~ 5 μg/g と微量の場合にはフォトダイオードアレイ検出器を用いて確認する必要があると思われる。

レモンジュースについてのクロマトグラムを Fig. 1 に、また、フォトダイオードアレイ検出器で測定した NHDC に該当するピークのスペクトルを Fig. 2 に示した。本法は食品中の NHDC の分析法として十分使用できるものと思われる。

D. 結論

食品中の不許可添加物 NHDC の HPLC による分析法について検討した。試料溶液は固形試料についてはメタノールでホモジナイザーを用いて攪拌抽出し、液状試料についてはメタノール-水(2:8)混液で希釈して調製した。

クリーンアップは Sep-pak C18 カートリッジで処理することにより、大幅な夾雑物の除去を可能とした。その結果、HPLC による 1 μ g/g の検出が可能となった。

HPLC による分離ではカラムに L-column ODS, 移動相にアセトニトリル-0.02%リン酸(25:75)混液を用いた場合、夾雑ピークとの分離も十分であり、再現性も良好であった。

添加回収率は 75.2 ~ 134%であった。

文献

1) Borrego, F., Canales, I., Lindley, M. G., Neohesperidin dihydrochalcone : State of knowledge review. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.*, **200**, 32-37 (1995)

2) 食品への甘味料使用に関するヨーロッパ議会および閣僚理事会指令 94/35/EC, 1994年, 1994年9月10日発効。月刊フードケミカル, **1995-1**, 69-92(1995)

3) Lindley, M. G., Beyts, P. K., Canales, I., Borrego, F., Flavor modifying characteristics of the intense sweetener neohesperidin dihydrochalcone. *J. Food Sci.*, **58**, 592-594(1993)

4) 着色料および甘味料以外の食品添加物に関するヨーロッパ議会および閣僚理事会 指令 95/2/EC, 1995

年2月20日発効。月刊フードケミカル, **1995-7**, 66-91(1995)

5) Schwarzenbach, R., Liquid chromatography of neohesperidin dihydrochalcone. *J. Chromatogr.*, **129**, 31-39(1976)

6) Fisher, J. F., A high-pressure liquid chromatographic method for the quantitation of neohesperidin dihydrochalcone. *J. Agric. Food Chem.*, **25**, 682-683(1977)

7) Montijano, H., Borrego, F., Canales, F.A., Tomas-Barberan, F. A. Validated high-performance liquid chromatographic method for quantitation of neohesperidin dihydrochalcone in foodstuffs. *J. Chromatogr. A*, **758**, 163-166(1997)

8) Castellar, M. R., Iborra, J. L., Canales, I., Analysis of commercial neohesperidin dihydrochalcone by high performance liquid chromatography, *J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.*, **20**, 2063-2073(1997)

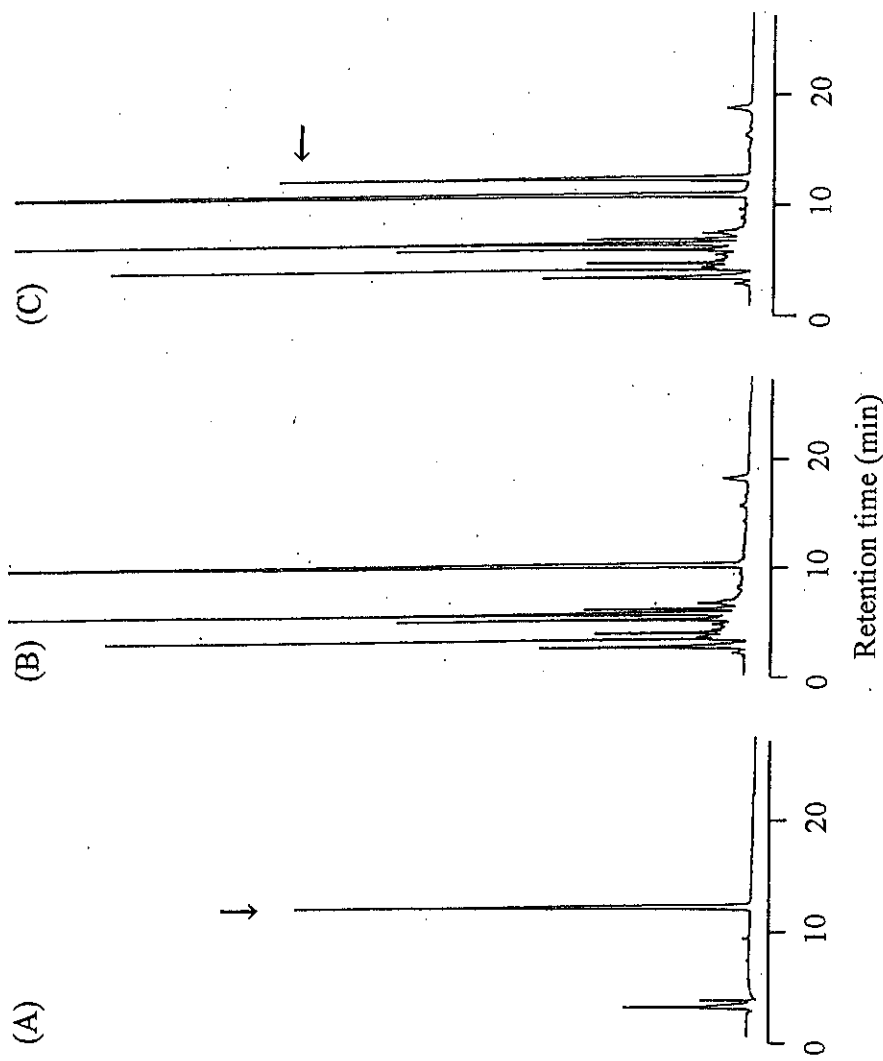


Fig. 1. HPLC chromatograms of neohesperidin dihydrochalcone in sample extracts (A) standard (B) Lemon juice; control (C) Lemon juice; standard added ($20 \mu\text{g/g}$) HPLC conditions
 Column: L-column ODS (4.6 mm i. d. \times 250 mm, $5 \mu\text{m}$); mobile phase: acetonitrile-0.02% H_3PO_4 (25:75); flow rate: 1.0 mL/min; detect: UV282 nm; column temp.: 40°C inj. volume: $20 \mu\text{L}$

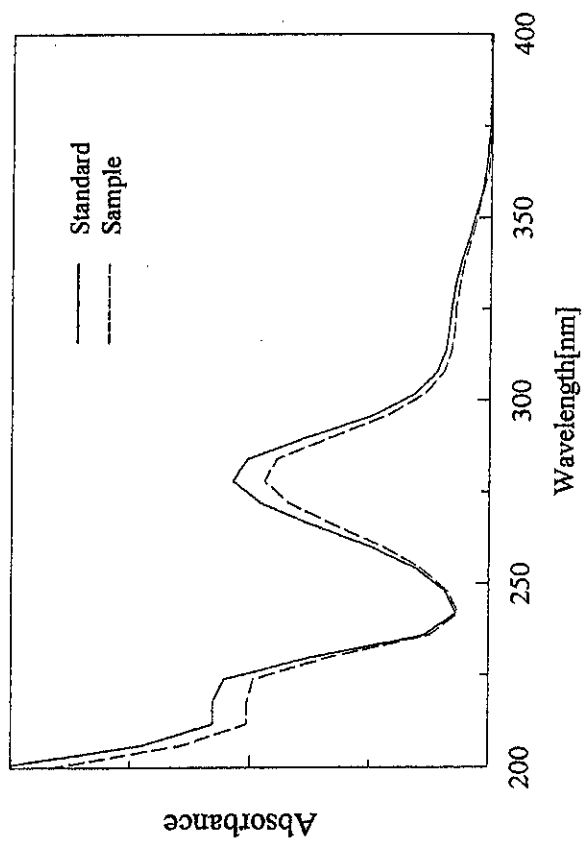


Fig.2. UV spectra of neohesperidin dihydrochalcone analyzed with photodiode array detector
Standard: $2 \mu\text{g/mL}$, Sample: spiked lemon juice extract

Table 1. Recoveries of Neohesperidin dihydrochalcone from Foods

| Sample | Recovery (%) | |
|------------------|---------------------|--------------------|
| | 2.0 μ g/g added | 20 μ g/g added |
| Lemon juice | 98.2 \pm 1.7 | 99.4 \pm 0.8 |
| Soy sauce | 96.3 \pm 2.0 | 97.7 \pm 0.7 |
| Sauce(fruit) | 103 \pm 1.0 | 95.9 \pm 3.5 |
| Candy | 95.7 \pm 6.0 | 98.3 \pm 1.3 |
| Jelly | 97.8 \pm 0.6 | 97.9 \pm 0.8 |
| Orange marmalade | 91.2 \pm 0.8 | 97.9 \pm 1.4 |
| Strawberry jam | 94.2 \pm 0.8 | 98.9 \pm 1.9 |
| Custard pudding | 89.7 \pm 7.8 | 76.2 \pm 1.4 |
| Cornflakes | 134 \pm 5.0 | 75.2 \pm 7.1 |
| Chocolate | 94.2 \pm 8.0 | 83.6 \pm 3.2 |

Values are mean \pm S.D. (n=3)

II. 食品中のパラオキシ安息香酸エステル類の加水分解によるパラオキシ安息香酸の HPLC 分析

A. 研究目的

日本における保存料としてのパラオキシ安息香酸エステル類の使用基準は、パラオキシ安息香酸の量として、その使用が認められている。また、その使用が認められているパラオキシ安息香酸エステルは、エチルエステル、イソプロピルエステル、プロピルエステル、イソブチルエステル及びブチルエステルの 5 種でメチルエステルはその使用が認められていない。我々は平成 10 年度の本研究において食品中のメチルエステルを含むパラオキシ安息香酸エステル 6 種の HPLC による一斉分析法について報告した。今年度は、これらのエステル類を加水分解してパラオキシ安息香酸とし、そのエステル類の総量を測定する HPLC 法について検討した。

B. 研究方法

1. 試薬及び試液

標準溶液：PHBA, PHBA-Me(和光純薬製, 特級), PHBA-Et, PHBA-isoPr, PHBA-isoBu 及び PHBA-Bu(東京化成製, 特級) をメタノール及び蒸留水に溶解した。

5mM クエン酸緩衝液(pH4.0): クエン酸 1 水和物 0.7g とクエン酸三ナトリウム 2 水和物 0.6g を蒸留水に溶かし、1000ml とした。

その他の試薬は和光純薬製, 特級を使用した。

サンプル前処理用フィルター：クロマトデスク 0.45 μ m(クラボウ)

2. HPLC 測定条件

ポンプ：島津 LC-6A

検出器：島津 SPD-6A

カラム：東ソー TSKGel ODS-80Ts (4.6x150mm)

移動相：メタノール / 5mM クエン酸緩衝液(6:4)

流速：1ml/min

測定波長：270 nm

注入量：20 μ l

カラム温度：40 °C

3. 試験溶液の調製

1) 精製用試験液の調製：試料に飽和食塩水 10 ml を加え、10%硫酸で酸性とした後、ジエチルエーテル 70 ml を加えてホモジナイズした。エーテル層を分取、更にジエチルエーテル 50 ml で 2 回同様に操作を行った。ジエチルエーテル層を合わせ、20 ml の飽和食塩水で洗浄した後、無水硫酸ナトリウムで脱水し、減圧濃縮した。更に、窒素ガスを通気し、溶媒を留去した。残さをジエチルエーテルに溶解し、ジエチルエーテルで 20 ml に定容しミニカラムによる精製用試験液とした。

2) ミニカラムによる精製：Sep-Pak アルミナ N カートリッジに精製用試験液 4 ml を負荷し、ジエチルエーテルで洗浄し、次に、メタノール 20 ml でパラオキシ安息香酸エステル 6 種を溶出し、溶出液を減圧濃縮した。この濃縮物を加水分解用とした。

3) 加水分解：濃縮物に 4%水酸化ナトリウム溶液 10 ml を加え、95 °Cの水浴中で 30 分間加熱した。加水分解終了後、1%硫酸で酸性とした後、ジエチルエーテル 20 ml で 2 回パラオキシ安息香酸を抽出し、ジエチルエーテル層を合わせ無水硫酸ナ

トリウムで脱水したのち、減圧濃縮した。更に、窒素ガスを通気し溶媒を留去したのち、メタノール 2 ml に溶解し、HPLC 分析用試験液とした。

C. 結果及び考察

1. ミニカラムによる精製

食品中のパラオキシ安息香酸エステル類の HPLC による一斉分析法（平成 10 年度報告）に準拠した。

試料は、脂肪を含有しないものとして清涼飲料水及び脂肪を含有するものとしてココナツミルクを用いて、抽出液を加水分解したのち、Sep-Pak アルミナ N カートリッジに負荷し、その精製効果を見た。その結果、HPLC 上のパラオキシ安息香酸を妨害するピークはなかった。次に、抽出液を加水分解したのち、ミニカラムによる精製を行わず HPLC 分析したところ、クロマトグラム上にパラオキシ安息香酸に影響するピークは見られなかった。また、パラオキシ安息香酸を Sep-Pak アルミナ N カートリッジに負荷し、ジエチルエーテルで洗浄したのち、メタノールで溶出したところ、パラオキシ安息香酸は溶出しなかった。これは、食品に含まれるパラオキシ安息香酸をこのミニカラムによる精製によって除去できることがわかった。

2. 加水分解

パラオキシ安息香酸メチル、エチル、イソプロピル、プロピル、イソブチル及びブチルそれぞれのエステルを 4%水酸化ナトリウム溶液で、95℃の水浴中で 20 分間加熱加水分解し、パラオキシ安息香酸の生成率をみた。その結果を表-1 に示した。それぞれのエステルはこの加水分解

条件でほぼ 100%であった。この実験結果から、本法の加水分解時間は 30 分間とした。

3. 添加回収試験

脂肪含有量 5%以下の食品として、清涼飲料水、醤油及び中濃ソース、脂肪含有量 5%以上の食品としてマヨネーズとチーズそれぞれにパラオキシ安息香酸エステル 6 種を 5 ppm 相当量添加し、その回収率を見た。その結果を表-2 に示した。それぞれのパラオキシ安息香酸エステルの回収率は脂肪 5%以下の食品では 81.9-90.1%と良好な結果が得られた。また、その変動係数は 1.9-7.5%であった。脂肪 5%以上の食品では、回収率が 80.7-94.0%、その変動係数は 0.9-7.5%であり、それぞれ良好な結果であった。また、本法の検出限界は 1 ppm である。以上により、方法は食品中のパラオキシ安息香酸エステル類のスクリーニング法として提唱することができる。

即ち、食品からパラオキシ安息香酸エステル類を抽出し、アルカリによる加水分解後、パラオキシ安息香酸の有無を HPLC 分析する。検出された場合は、この試験液を Sep-Pak アルミナ N カートリッジにより、精製処理し、検出されたパラオキシ安息香酸が食品に含有されていたものか、あるいはパラオキシ安息香酸エステル類の加水分解によって得られたものかを見る。もし、後者の結果なら、ミニカラムによる精製処理液を HPLC 分析し、パラオキシ安息香酸エステル類の確認を行う。

D. 結論

食品中のパラオキシ安息香酸エステル類の加水分解によるパラオキシ

安息香酸の HPLC 分析法の設定ができた。

食品衛生法では、保存料として、パラオキシ安息香酸エステル類の使用基準はパラオキシ安息香酸としてその使用量が決められている。このような背景から、本法は国内あるいは輸入食品それぞれのパラオキシ安息香酸エステル類のスクリーニングテスト、定量及びエステル類の確認法それぞれの試験法として提唱できるものと考えられる。

表-1 パラオキシ安息香酸エステルの加水分解
によるパラオキシ安息香酸の生成

| パラオキシ安息香酸エステル類 | 生成率(%) |
|-----------------|--------|
| パラオキシ安息香酸メチル | 100 |
| パラオキシ安息香酸エチル | 99.9 |
| パラオキシ安息香酸イソプロピル | 99.9 |
| パラオキシ安息香酸プロピル | 99.8 |
| パラオキシ安息香酸イソブチル | 99.8 |
| パラオキシ安息香酸ブチル | 99.8 |

• 加水分解の条件；4%水酸化ナトリウム溶液で
95C, 20分とした。

• パラオキシ安息香酸エステルはそれぞれ20ug

表-2 本法によるパラオキシ安息香酸エステル類の添加回収率

| 食 品 | 回収率 (%) | | | | | |
|-------|---------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | パラオキシ安息香酸エステル | | | | | |
| | メチル | エチル | プロピル | イソプロピル | ブチル | イソブチル |
| 清涼飲料水 | 85.4(4.9) | 85.5(6.0) | 82.6(2.9) | 81.3(3.1) | 81.2(1.9) | 81.9(3.5) |
| しょう油 | 85.3(6.3) | 85.0(6.0) | 84.8(2.5) | 83.2(2.8) | 85.9(3.0) | 83.3(2.1) |
| 中濃ソース | 85.9(7.5) | 86.9(7.3) | 90.1(6.4) | 88.0(5.5) | 86.4(6.5) | 89.8(5.4) |
| マヨネーズ | 91.0(5.6) | 94.0(7.5) | 84.7(2.4) | 84.8(4.0) | 84.3(1.1) | 82.3(2.9) |
| チーズ | 80.7(0.9) | 81.8(0.9) | 83.8(1.7) | 82.8(2.9) | 80.4(3.3) | 80.0(4.8) |

回収率；清涼飲料水としょう油は5回の平均値、ソースは7回の平均値、

マヨネーズとチーズは5回の平均値。()はC.V.(%)

平成11年度厚生科学研究

「食品添加物の規格基準設定等に関する基礎的調査研究」

分担報告書

「生産統計を基にした食品添加物の摂取量の推定」

平成12年3月31日

分担研究者 神戸学院大学 薬学部
教授 藤井 正美

目 次

| | |
|--|-----|
| 1. 調査方法および調査結果 | 1 |
| 2. 資料Ⅰ 調査方法 | 4 |
| 3. 資料Ⅱ 第6回調査 調査表送付先リスト | 18 |
| 4. 資料Ⅲ 第6回調査 出荷量・純食品向け出荷量(前回比較表) | 25 |
| 5. 集計Ⅰ 製造会社名, 全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量分類 集計表 | 37 |
| 6. 集計Ⅱ 食添名, 全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量調べ | 82 |
| 7. 集計Ⅲ 食添名と全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量調べ | 122 |
| 8. 集計Ⅳ 食品添加物名別 食添以外用途調べ | 130 |
| 9. 集計Ⅴ 製造会社数, 全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量調べ | 146 |
| 10. 集計Ⅵ 食品添加物原体を合成原料とした新食品添加物製造調べ | 152 |

調査方法および調査結果

本食品添加物生産・流通調査は、日本国内の食品添加物製造所に調査表を送付し食品添加物原体（食品添加物の文字が表示されていて出荷されるもの、自家消費されたもの）の種類・生産・販売・使用についての量的調査である。

本調査では、指定添加物（食品衛生法施行規則 別表第2に掲げられている添加物）について平成10年度の実施を対象に調査を行った。

この指定添加物を対象とした調査は昭和59年第1回報告を行って以来、3年毎に行われ今回は第6回の調査となる。

1. 平成11年度調査

(1) 調査法 アンケート方式（資料Ⅰ：送付調査資料一式）

(2) 調査対象年度 平成10年度

(3) 調査対象 指定添加物351品目

(4) 調査内容

- ① 業務の形態
- ② 製造又は輸入した品目名
- ③ 食品添加物としての出荷量及び自家消費量
- ④ 食品添加物原料としての使用状況
- ⑤ 食品用としての使用量
- ⑥ 輸出量
- ⑦ 食品以外への使用分野

(5) 調査対象製造所

原則として、平成5年に厚生省生活衛生局食品化学課が調査を実施し作成した「食品添加物製造（輸入）業者名簿」（平成4年12月現在）を使用し、化学的合成品たる食品添加物の製造または輸入の営業の申請を行っている業者の全製造所、および平成6年度の第4回調査、追調査で追加された業者を対象とした。

日本食品添加物協会会員で複数の事業所を有するところは本社でまとめて報告してもらった。（資料Ⅱ：第6回調査 調査表送付先リスト）

2. 調査表回収結果

(1) 回収結果

| | 平成8年度 | 平成11年度 | 差引 |
|-----|-------|--------|-----|
| 発送 | 450 | 462 | +12 |
| 回収 | 353 | 350 | -3 |
| 未回収 | 97 | 112 | +15 |

(2) 調査票の回収率

| | 平成8年度 | 平成11年度 | 差引 |
|-----|-------|--------|-------|
| 回収率 | 78.4% | 75.8% | -2.6% |

調査票の回収結果は上記の通りであるが、第5回の調査に比べやや回収率が低下したものの75%以上の回収率を得ることが出来た。

3. 調査表集計上での問題点

本調査も6回を重ねて問い合わせや調査票への記入の間違いは減少しているが、不注意で単位を間違っているもの、調査票Ⅱの品名欄に複数の品名を書いているもの、企業番号のないもの等が散見された。電話番号等で出来るかぎり修正を行った。

4. 調査結果

回収された調査票をもとにデータをコンピューター入力し集計を行い下記の集計表を作成した。

- (1) 食品添加物名別 製造会社名, 全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量分類集計表
- (2) 食品添加物製造及び輸入業者名別 食添名, 全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量調べ
- (3) 食品添加物用途別 食添名と全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量調べ
- (4) 食品添加物名別 食添以外用途調べ
- (5) 食品添加物名別 製造会社数, 全出荷量, 純食品向け出荷量, 輸出量調べ
- (6) 食品添加物原体を合成原料とした新食品添加物製造調べ
- (7) 調査票Ⅰの集計結果
- (8) 食品添加物実需調査回数品目別データ一覧表
- (9) 調査対象食品添加物一覧表

さらに第6回調査 出荷量・食品向け出荷量(前回比較)表(資料Ⅲ)を作成し用途別に第5回調査結果との対比を行い来年度に予定している追調査についての要点を抽出した。

- ① 甘味料 サッカリンナトリウムにつき回答のない事業所あり
- ② 着色料 原液を製造していても二次加工メーカーへ販売しているために食品向け使用が申告されないケースがある。ノルピキシンカリウムについては色価の規準を定めて調査する必要がある。
β-カロテンは申告が出ていない。
- ③ 保存料 ソルビン酸は前回に比べて数量が増加しているが業界筋の情報では減少していると思われるので詳細を検討する必要がある。
- ④ 漂白剤 調査洩れ事業所あり。
- ⑤ 増粘安定剤 アルギン酸ナトリウム及びそのエステルで回答のない事業所あり。
- ⑥ 酸化防止剤 L-システイン塩酸塩、dl-α-トコフェロール大口企業の報告なし。
- ⑦ 発色剤 亜硝酸ナトリウムの出荷量が激減している。
- ⑧ 防かび剤 今回も申告なし。
- ⑨ ガムベース 重要な二社の回答が出ていない。
- ⑩ 調味料 大口企業の回答未着。
テアニンについて純食品向け出荷0となっており検討を要する。

- ⑪ 乳化剤 特になし。
- ⑫ 強化剤 (アミノ酸素) アミノ酸類について大口企業の回答が出ていない。又純食品向け出荷量が0のものも多く検討を要する。
- ⑬ 強化剤 (ビタミン系) 大口企業の回答未着。
- ⑭ 香料 前回の結果と異なる物が多い。検討を要する。
- ⑮ 製造用剤 目立った変動は見られない。
- ⑯ 酸味料 調査票の送付洩れが数社存在する。氷酢酸に関しては大口メーカーが調査洩れの可能性がある。さらに再確認を要する回答も数社認められる。
- ⑰ 無機化合物 (カルシウム剤) 調査表の送付洩れが数社存在する。
- ⑱ 無機化合物 (リン酸化合物) 業界の再編成が行われているのか前回調査との乖離が甚だしい。詳細な検討が必要である。
- ⑲ 無機化合物 (酸・アルカリ) 特になし。
- ⑳ 無機化合物 (ミョウバン) 一社から二通の回答があり再確認が必要。
- ㉑ 無機化合物 (その他) ピロリン酸第二鉄、硫酸第一鉄(結晶)二酸化ケイ素について前回との乖離がある。未報告企業も含め検討を要する。

以上のような問題点を踏まえて平成12年度には未回答事業所113社、新たに調査対象に加える7社について再調査を行うと同時に疑問のある回答に対する確認作業を行う。

5. 今後の調査への問題点

調査対象製造所を選び出すための厚生省が調査を実施し作成した「食品添加物製造(輸入)業者名簿」が平成4年以来改訂されていない。従って日本食品添加物協会会員以外で新たに事業を始めたところの把握が出来ていない。

又、最近の輸入品増加傾向の中で輸入商社の添加物輸入実態が十分に把握されていないと思われる。

今後、時期を見て業者名簿の再調査を実施したい。

資料 I

送付調査資料一式

平成11年6月21日

各 位

厚生省生活衛生局食品化学課長

内 田 康 策

拝啓 時下 益々ご清祥のこととお慶び申し上げます。

食品添加物の衛生確保につきましては、日頃より格別のご配慮をいただいているところ です。

さて、最近の食生活をめぐる環境は、食生活の多様化、加工食品の普及、輸入食品の増加等により大きく変化してきております。かかるおり、食品添加物の生産、流通、使用量についてその状況を正確に把握することは、食品衛生行政上大変重要なことでもあります。

厚生省においては、昭和59年以来3年毎に厚生科学研究「食品添加物生産流通調査分担班」により、食品添加物製造業を対象に食品添加物の製造・輸入量について調査を行っております。本調査では全国約500製造所より回答をいただき、その前年度における指定添加物（食品衛生法施行規則別表第2に掲げられている添加物）各品目毎の食品への使用量と一人一日摂取量を算定いたします。

今般、同研究班により改めて第6回「食品添加物生産・実需調査」を実施することと致しました。

ご多用中誠に恐縮ですが、本調査の趣旨を御理解のうえ、是非とも御協力いただきますようお願い致します。

敬 具

指定添加物 出荷・実需調査について

本調査に関する守秘義務は、厚生省生活衛生局食品化学課が担っており、記入される事項が、企業別に公表されることはありません。又記入表は所定の整理終了後厚生省食品化学課が回収いたしております。

厚生省では、日本人の平均一日食品添加物摂取量を正しく把握することは、国民の食品衛生の確保に大変重要なことと考え、「食品添加物の一日摂取量に関する調査研究班」により、食品添加物一日摂取量調査および食品添加物生産・流通調査を行っています。

今回は第6回の調査で、前回は平成8年に平成7年度を対象に行われました。

1) 本調査の第1は、貴社で扱われている個々の食品衛生法でいう「指定添加物（食品衛生法施行規則別表第2に掲げられている添加物）」であって、食品添加物の文字が表示されている（自家生産→自家消費のときは表示がありませんがこれを含める）出荷されたものと自家消費されたもの（これらを本調査では「食品添加物原体」と表現しています）の種類・生産・販売・使用の状況及び輸入品の種類・販売・使用についての量的調査です。

なお自家消費量には、貴社で製造された食品添加物を食品添加物製剤として販売するための原体の消費量、加工食品を製造するための消費量、さらに食品添加物を製造するための原料としての消費量が含まれます。

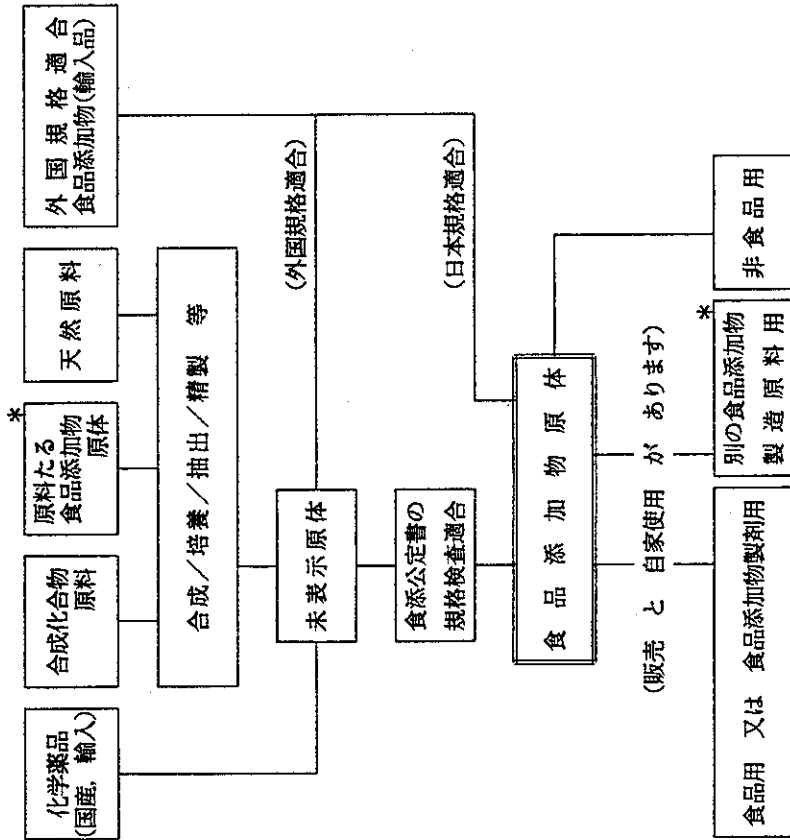
2) 本調査の第2は、食品添加物が日本国民にどれ位摂取されているかを計算するための調査です。

食品添加物は、化粧品やプラスチック添加剤などの用途にも使用され、食品に添加するという本来の目的以外の使用事例がみられます。これらに使用された食品添加物の量は除く必要があります。

したがって、貴社で生産・輸入された食品添加物の量と共に純食品用（国内で実際に食品の製造、加工、保存などに使用されるもの）として使用された量も調査します。末端での使用が貴社で正確に把握できないときは、凡そ

の数量で結構ですから、なるべく記入するようにして下さい。

3) 「指定添加物」の製造（生産）から使用までの流通は、通常、下図のよう
に示されます。



(国内使用 と 輸出 が あります。)

本調査では、貴社における で囲んだ個々の食品添加物原体の年間の生産、出荷、使用量を把握することが目的です。

貴社が他社より購入されている食品添加物原体は、その食品添加物原体を製造した企業がこの調査に回答します。