

今年度は、1998年度の行政検査の結果を基に再度調査を行い、使用実態と日本人の1日1人当たりの保存料の摂取量を推定するとともに、摂取量等の年次による差異及び他の調査方法による推定摂取量との比較値を調査する。

B. 研究方法

1. 調査対象食品添加物

調査対象物質及びそれに含まれる食品添加物の品目名（カッコ内）は以下の通りである。

1. 安息香酸（安息香酸及び安息香酸ナトリウム）。

2. デヒドロ酢酸（デヒドロ酢酸ナトリウム）。

3. プロピオン酸（プロピオン酸、プロピオン酸カルシウム、プロピオン酸ナトリウム）。

2. 行政検査結果の調査対象期間および地域

期間：平成10年4月1日から平成11年3月31日までの1カ年。

地域：保健所設置法による全国114地方自治体。

3. 対象食品

市販の加工食品等で、行政検査の目

的で収去等されたもの。

4. 調査方法

食品添加物の使用基準に沿って、また、対象外食品では食品別に、輸入品と国産品とについてそれぞれ、検査件数、検出件数、最高値、最低値、検出試料における平均値および検出限界を、厚生省生活衛生局食品化学課から各自治体に調査の依頼を行った。依頼にあたっては、自治体と個別の測定値は公表しない旨を付した。

5. 集計方法および集計項目

回答のあった各自治体の検査食品（例えば安息香酸における清涼飲料水）を食品添加物の使用基準に添って整理し、平均値に検出件数を乗じ、その値を積算して全国平均値を求めた。集計項目は、輸入食品、国産食品について、食品添加物及び食品別の検査件数、検出件数、検出率、最高値、検出検体平均値、同対基準値比、全検査検体平均値、同対基準値比。これを基に、食品の喫食量を乗じて食品添加物の摂取量を算出した。食品の喫食量は、主として平成11年度第2次補正予算による食品添加物一日摂取量総点検調査の実施に関する報告書によった。また、足りないところは平成6年度厚生科学

研究（マーケットバスケット方式による加工食品中のA群食品添加物の1日摂取量）の食品喫食量により補足した。

C. 研究結果および考察

今回の各自治体への調査に対する自治体からの回答数と検査件数を、これまでの実績と共に表1に示す。

安息香酸、デヒドロ酢酸、及びプロピオン酸の使用実態と1日1人当たりの摂取量の推定を行った。検査件数は上記の保存料の順に、22, 896件, 19, 413件, 733件で、総検査件数は43, 042検体であった。使用が許可されている食品中の各保存料の濃度は、上記の順に、使用基準の9.5%, 1.5%, 及び1.7%であった。1日1人当たりの摂取量は、対象外食品からの摂取量も含め、それぞれ、6.18, 0.0303, 及び6.82mgであった。安息香酸の摂取量のADIに対する比率は2.5%であった。なお、JECFAではデヒドロ酢酸のADIは設定していない。また、プロピオン酸は制限しないとされている。

安息香酸の摂取量及び対ADI比が半減した他は、全体的にはこれまでの行政検査結果に基づく結果と大きな差異はなかった。摂取量に対して最も関与率の高かった食品は、安息香酸では

摂取量の69.2%が清涼飲料水より摂取されていた。同様にデヒドロ酢酸では63.9%がチーズより、プロピオン酸では78.5%が調味料より摂取されていた。

表2～表4に各保存料の集計の結果を示す。また、表5に今回の摂取量の推定値と既報の文献値との比較を示す。

1. 安息香酸について

安息香酸は、安息香酸と安息香酸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安息香酸として表示した。

安息香酸の検査自治体数は93自治体、検査件数は22, 896件であり、その内20, 261件が対象外食品であった（表2）。

1) 許可食品中の安息香酸

検査対象食品の内訳は、安息香酸及び安息香酸ナトリウムの使用許可食品であるキャビアでは、検査自治体数3自治体、検査件数3件、いずれの検体からも安息香酸は検出していない。

菓子用果実ペースト及び果汁では、検査自治体数6自治体、検査件数41件、検出件数は2件、検出率は4.9%であった。安息香酸の平均濃度は0.003g/kgで、使用基準（1.0g/

kg)の0.3%であった。菓子用果実ペースト及び果汁からの安息香酸の1日1人当たりの摂取量は0.000mgで、総安息香酸摂取量の0.0%であった。

マーガリンでは、検査自治体数6自治体、検査件数24件、検出件数は0件であった。

清涼飲料水では、検査自治体数72自治体、検査件数1,709件、検出件数は522件、検出率は30.5%であった。安息香酸の平均濃度は0.062g/kgで、使用基準(0.60g/kg)の10.3%であった。清涼飲料水からの安息香酸の1日1人当たりの摂取量は4.280mgで、総安息香酸摂取量の69.2%であった。

清涼飲料水からの安息香酸の摂取量は、これまでの調査と比べほぼ半減しているが、平均濃度は従来の結果とほとんど変化はない。それに対し、清涼飲料水の喫食量がこれまで用いていた「平成6年度厚生科学研究(マーケットバスケット方式による加工食品中のA群食品添加物の1日摂取量)」に比べ、今回使用した「平成11年度第2次補正予算による食品添加物一日摂取量総点検調査の実施に関する報告書」ではほぼ半減している。従って、今回の調査で、安息香酸の摂取量が半減し

ている原因は、前回までの清涼飲料水の喫食量の過大見積もりにありと考えられる。

シロップでは、検査自治体数10自治体、検査件数29件、検出件数は6件、検出率は20.7%であった。安息香酸の平均濃度は0.039g/kgで、使用基準(0.60g/kg)の6.4%であった。シロップからの安息香酸の1日1人当たりの摂取量は0.000mgで、総安息香酸摂取量の0.0%であった。

しょう油では、検査自治体数55自治体、検査件数829件、検出件数は162件、検出率は19.5%であった。安息香酸の平均濃度は0.053g/kgで、使用基準(0.60g/kg)の8.8%であった。しょう油からの安息香酸の1日1人当たりの摂取量は1.224mgで、総安息香酸摂取量の19.8%であった。

2) 対象外食品中の安息香酸

対象外食品の検査自治体数は82自治体、検査件数は、20,261件であり、その内584検体から安息香酸が検出された。検出率は2.9%であった。検出率の高かった食品は、海藻加工品(3/15検体、20.0%)、メンマ(1/5検体、20.0%)、次いでつ

ゆ・たれ（22／136検体，16.2%）チーズ（43／267検体，16.1%）であった。これらの食品は、キラーオーバーあるいは天然由来により安息香酸を含むことが知られている。安息香酸の対象外食品で検出検体中の濃度の高かった食品は、魚卵食品（2／89検体，0.655g/kg）、食肉製品（3／1,768検体，0.383g/kg）、魚介乾製品（8／357検体，0.354g/kg）などがあった。

検査の行われた対象外食品で安息香酸の検出されなかった食品の検査自治体数と検査件数は次の通りである。魚肉練り製品（55自治体，2,509検体）、めん類（17自治体，182検体）、サラダ（15自治体，144検体）、鮮魚介類（4自治体，122検体）、酒精飲料（17自治体，120検体）、卵加工品（11自治体，110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6.18mgとなる。これはADIの2.5%に相当する。摂取量の69.2%は清涼飲料水から、次いで19.8%をしょう油から摂取していた。1994年度及び1

996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両年度共に11.0mgで、今回はやや低い値であった。清涼飲料水やしょう油中の安息香酸の濃度は1994年度及び1996年度の調査結果とほとんど変わっていない。推定摂取量が低下した原因は、今回は食品添加物の摂取量算定の基となる食品の喫食量を、主として平成11年度第2次補正予算による食品添加物一日摂取量総点検調査の実施に関する報告書による食品の喫食量に改めたため、低い結果となったものである。

2. デヒドロ酢酸について

デヒドロ酢酸には、デヒドロ酢酸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デヒドロ酢酸と表示した。

デヒドロ酢酸の検査自治体数は68自治体、検査件数は19,413検体であり、その内19,005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は、検査自治体数35自治体、検査件数358件、検出件数は19件、

検出率は5.3%であった。バターでは、検査自治体数7自治体、検査件数18件、いずれの検体からもデヒドロ酢酸ナトリウムは検出していない。マーガリンでは、検査自治体数7自治体、検査件数32件であり、いずれの検体からもデヒドロ酢酸ナトリウムは検出していない。

チーズでの検出検体中の平均濃度は0.163g/kgで、使用基準値(0.50g/kg)の32.5%であった。検査したチーズ全検体での平均濃度は0.00863g/kgで、使用基準値の1.7%であった。チーズの1日1人当たりの喫食量は2.24gであることから、チーズからのデヒドロ酢酸の摂取量は、0.0193mgと推定された。この値は、デヒドロ酢酸の総摂取量の63.9%であった。

2) 対象外食品中のデヒドロ酢酸

対象外食品は、65自治体で19,005検体検査され、その内、和生菓子275検体中2検体から、また、清涼飲料水977検体中1検体からデヒドロ酢酸が検出された。和生菓子の検出検体中の平均濃度は0.050g/kgで、和生菓子全体での平均濃度は0.00036g/kgであった。1日1人当たりの和生菓子の喫食量を6.73g

とすると、和生菓子からのデヒドロ酢酸の1日1人当たりの摂取量は0.0024mg、総摂取量の8.1%となる。清涼飲料水の検出検体中の濃度は0.120g/kgで、清涼飲料水全体での平均濃度は0.00012g/kgであった。1日1人当たりの清涼飲料水の喫食量を69.10gとすると、清涼飲料水からのデヒドロ酢酸の1日1人当たりの摂取量は0.0085mg、総摂取量の28.0%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(2,215検体)、漬け物類(1,848検体)、食肉製品(1,639検体)、そう菜(1,024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0.0303mgとなる。摂取量の63.9%はチーズから摂取していた。1994年度及び1996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、0.0474mgであり、過半量を菓子から摂取していた。今回は、総摂取量に対する和生菓子の影響は8.1%に過ぎなかった。なお、デヒドロ酢酸のADIは設定さ

れていない。

3. 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自治体数は36自治体、検査件数は733件であり、その内244件が対象外食品であった。総検出件数は68検体で、全検査件数の9.3%であった(表4)。

1) 許可食品中のプロピオン酸

チーズでは、検査自治体数21自治体、検査件数259件、検出件数は14件、検出率は5.4%であった。平均濃度は0.0528g/kgで、使用基準(3.0g/kg)の1.8%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1.7%であった。

パンでは、検査自治体数10自治体、検査件数151件、検出件数は11件、検出率は7.3%であった。平均濃度は0.0423g/kgで、使用基準(2.5g/kg)の1.7%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1.10mgで、総プロピオ

ン酸摂取量の16.2%であった。

洋菓子では、検査自治体数12自治体、検査件数79件、検出件数は7件、検出率は8.9%であった。平均濃度は0.0410g/kgで、使用基準(2.5g/kg)の1.6%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0.25mgで、総プロピオン酸摂取量の3.6%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、244件であり、その内36検体からプロピオン酸が検出された。検出率は14.8%であった。プロピオン酸が検出された食品は、調味料(56検体中36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(111検体)、総菜(21検体)、漬け物(17検体)、乳製品(14検体)ビンカン詰食品(10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6.82mg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78.5%は対象外食品である調味料から、次いで16.2%を許可食品であるパンから摂取していた。1994年度及び1996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3.88mg、5.43mgで、今回と同程度であった。なお、プロピオン酸はJECFAによるA1リスト収載の食品添加物であり、ADIは制限がない。

4. 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まで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

前回までの食品添加物の摂取量調査において、食品の喫食量は主として厚生科学研究(マーケットバスケット方式による加工食品中のA群食品添加物の1日摂取量)によった。今回は、主として平成11年度第2次補正予算による食品添加物一日摂取量総点検調査の実施に関する報告書に収載されている成人の食品喫食量に基づいた。従って、食品中の食品添加物の濃度に変化がなくとも、食品添加物の摂取量に影響がでる場合があった。特に、安息香酸では、清涼飲料水の推定喫食量が前回までと比べ半減しているため、平均濃度が変化ないにも関わらず、推定摂取量が半減した。これにともない、対ADI比も半減した。

プロピオン酸は、前回までの調査と同様、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、調味料では検査は56検体に過ぎず、その内36検体からプロピオン酸を検出している。調味料は発酵食品が多く、かつ、喫食量も比較的多いため、摂取量の寄与率に大きく影響した。

4) 今回の調査結果を、これまでの2回の同様の調査結果と共に表5に示す。

D. 結論

1998年度（平成10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，及びプロピオン酸）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43,042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9.5%，1.5%，及び1.7%であった。

3. 1日1人当たりの摂取量は，各々，6.18，0.0303，及び6.82mgで，安息香酸の摂取量はADIの2.5%であった。

4. 安息香酸の摂取量及び対ADI比が半減した他は，1994年度及び1996年度の行政検査結果に基づくこれまでの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69.2%），チーズ（同63.9%），及び調味料（同78.5%）であった。

E. 健康危険情報

なし。

F. 研究発表

1. 論文発表

1) Ishiwata, H., Fukushima, A., Abe, Y., Yamada, T., Nishijima, M., Fukasawa, Y.: Estimation of BHA, BHT, propylene glycol, and sodium saccharin concentrations in foods and their daily intake based on official inspection results in Japan in fiscal year 1996, J. Food Hyg. Soc. Japan, 41, 86-92 (2000).

2) Ishiwata, H., Sugita, T., Kawasaki, Y., Takeda, Y., Yamada, T., Nishijima, M., Fukasawa, Y.: Estimation of inorganic food additives (nitrite, nitrate, and sulfur dioxide) concentrations in foods and their daily intake based on official inspection results in Japan in fiscal year 1996, J. Food Hyg. Soc. Japan, 41, 79-85 (2000).

3) 石綿肇，山田隆：1996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，食品衛生研究，50 (7)，7-34 (2000)。

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

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	
	(1994年)	(1996年)	(1994年)	(1996年)	(1994年)	(1996年)
安息香酸	85	90	93	88.5	13944	28272
デヒドロ酢酸	51	64	68	53.1	9828	22613
プロピオン酸	43	47	36	44.8	828	827
合計(平均)	96/103	100/108	108/114		24600	51712
回答率(%)	93.2	92.6	94.7			43042

表2. 安息香酸の使用実態と摂取量

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/day/man)	食添摂取量 (mg/day/man)	関与率 (%)
キャビア	2.5	3	3	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	0.01	0.000	0.0
菓子用ハースト果汁	1.0	6	41	2	4.9	0.060	6.0	0.003	0.3	0.01	0.000	0.0
マーガリン	1.0	6	24	0	0.0	0.000	0.0	0.000	0.0	1.52	0.000	0.0
清涼飲料水	0.60	72	1709	522	30.5	0.203	33.8	0.062	10.3	69.10	4.280	69.2
シロップ	0.60	10	29	6	20.7	0.187	31.1	0.039	6.4	0.01	0.000	0.0
しょう油	0.60	55	829	162	19.5	0.270	45.1	0.053	8.8	23.16	1.224	19.8
対象外	---	82	20261	584	2.9	0.072	---	0.002	---	579.90	---	---
合計(平均)	---	93	22896	1276	5.6	---	36.3	---	9.5	673.71	5.505	---
対象外内訳(検出食品のみ)												
みそ	---	40	427	1	0.2	0.040	---	0.000	---	14.36	0.001	0.0
チーズ	---	24	267	43	16.1	0.016	---	0.003	---	2.24	0.006	0.1
佃煮	---	53	661	75	11.3	0.077	---	0.009	---	0.98	0.009	0.1
ビン・カン詰	---	18	359	6	1.7	0.065	---	0.001	---	34.54	0.037	0.6
煮豆	---	38	305	8	2.6	0.018	---	0.000	---	2.66	0.001	0.0
醤油漬	---	51	1082	94	8.7	0.102	---	0.009	---	0.01	0.000	0.0
酢漬	---	47	464	2	0.4	0.016	---	0.000	---	0.97	0.000	0.0
みそ漬	---	27	64	2	3.1	0.033	---	0.001	---	3.50	0.004	0.1
塩漬	---	36	198	5	2.5	0.012	---	0.000	---	9.84	0.003	0.0
たくあん漬	---	41	293	3	1.0	0.026	---	0.000	---	3.91	0.001	0.0
かす漬	---	27	72	1	1.4	0.017	---	0.000	---	0.27	0.000	0.0
こうじ漬	---	22	82	1	1.2	0.000	---	0.000	---	0.01	0.000	0.0
そう菜	---	45	1086	69	6.4	0.031	---	0.002	---	11.10	0.022	0.4
調味料	---	25	456	37	8.1	0.142	---	0.012	---	3.55	0.041	0.7
メンマ	---	3	5	1	20.0	0.040	---	0.008	---	0.01	0.000	0.0
酒精飲料	---	9	265	4	1.5	0.160	---	0.002	---	127.60	0.308	5.0
ドレッシング	---	8	43	3	7.0	0.010	---	0.001	---	1.31	0.001	0.0
冷凍食品	---	6	311	6	1.9	0.035	---	0.001	---	2.06	0.001	0.0
海藻加工品	---	7	15	3	20.0	0.050	---	0.010	---	0.43	0.004	0.1
魚介乾製品	---	36	357	8	2.2	0.354	---	0.008	---	6.80	0.054	0.9
菓子	---	55	2238	31	1.4	0.026	---	0.000	---	27.15	0.010	0.2
食肉製品	---	54	1768	3	0.2	0.383	---	0.001	---	11.71	0.008	0.1
魚介加工品	---	33	1412	8	0.6	0.070	---	0.000	---	35.41	0.014	0.2
ジャム・マーマレード	---	22	130	1	0.8	0.010	---	0.000	---	1.16	0.000	0.0
乾燥果実	---	33	614	53	8.6	0.055	---	0.005	---	0.46	0.002	0.0
ソース	---	23	149	4	2.7	0.068	---	0.002	---	3.14	0.006	0.1

イカ・タコ薫製品	---	15	33	1	3.0	0.050	---	0.002	---	0.07	0.000	0.0
フラインベースト	---	16	109	1	0.9	0.010	---	0.000	---	0.01	0.000	0.0
つゆ・たれ	---	20	136	22	16.2	0.148	---	0.024	---	3.56	0.085	1.4
魚卵食品	---	13	89	2	2.2	0.655	---	0.015	---	1.90	0.028	0.5
乳製品・乳主原	---	10	190	21	11.1	0.013	---	0.001	---	22.84	0.032	0.5
漬物(一括)	---	16	443	7	1.6	0.029	---	0.000	---	---	---	---
その他(一括)	---	28	1988	59	3.0	0.045	---	0.001	---	---	---	---
合計摂取量											6.183	100.0

表3. デヒドロ酢酸の使用実態と摂取量

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/day/man)	食添摂取量 (mg/day/man)	関与率 (%)
チーズ	0.50	35	358	19	5.3	0.163	32.5	0.00863	1.7	2.24	0.0193	63.9
バター	0.50	7	18	0	0.0	0.000	0.0	0.00000	0.0	1.04	0.0000	0.0
マーガリン	0.50	7	32	0	0.0	0.000	0.0	0.00000	0.0	1.52	0.0000	0.0
対象外	---	65	19005	3	0.0	0.073	---	0.00001	---	668.91	---	---
合計(平均)	---	68	19413	22	0.1	---	32.5	---	1.5	673.71	0.0193	---
対象外内訳(検出食品のみ)												
和生菓子	---	13	275	2	0.7	0.050	---	0.00036	---	6.73	0.0024	8.1
清涼飲料水	---	42	977	1	0.1	0.120	---	0.00012	---	69.10	0.0085	28.0
合計摂取量											0.0303	100.0

表4. プロピオン酸の使用実態と摂取量

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 平均(g/kg)	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 (%)
チーズ	3.0	21	259	14	5.4	0.978	0.0528	1.8	2.24	0.12	1.7
パン	2.5	10	151	11	7.3	0.580	0.0423	1.7	26.09	1.10	16.2
洋菓子	2.5	12	79	7	8.9	0.463	0.0410	1.6	6.03	0.25	3.6
対象外	---	14	244	36	14.8	0.217	0.0320	---	---	---	---
合計(平均)	---	36	733	68	9.3	---	---	1.7	673.71	1.47	---
対象外内訳(検出食品のみ)											
調味料	---	3	56	36	64.3	0.217	0.1393	---	38.45	5.35	78.5
合計摂取量										6.82	100.0

表5. 食品添加物の摂取量と対ADI比 (過去2回の調査結果との比較)

食品添加物	ADI (mg/日/人)	1998年度		1996年度		1994年度	
		摂取量 (mg/日/人)	対ADI比 (%)	摂取量 (mg/日/人)	対ADI比 (%)	摂取量 (mg/日/人)	対ADI比 (%)
安息香酸	250	6.18	2.5	11.0	4.4	11.0	4.4
デヒドロ酢酸	---	0.0303	---	0.0474	---	0.077	---
プロピオン酸	制限なし	6.82	---	5.43	---	3.88	---

ゴム製器具・容器包装中の間接添加物に関する研究

分担研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所

研究要旨

ゴムは乳首、へら、パッキング、ホース、手袋等の食品用器具・容器包装に広く使用されている。これらのゴム製品には加硫剤、加硫促進剤、架橋剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、補強剤などの添加剤が多く配合されており、しかも高分子構造が比較的ゆるいため、残存する化合物が溶出しやすい。一方、食品衛生法の規格基準にこれらの化合物についての規定はなく、また製品中の残存や溶出に関する報告も極めて少ない。そこで、ゴム製器具・容器包装の安全性向上のため、今年度はニトリルゴム製手袋の溶出物及び残存アクリロニトリル、ゴム製品中の内分泌かく乱化学物質、及びゴムの材質鑑別法について検討を行った。

ニトリルゴム製使い捨て手袋はポリ塩化ビニル製手袋の代替として、昨年6月以降急速に使用されるようになった。これまで食品用途での使用実績がなかったことから、その化学的な衛生性について調査を行った。蒸発残留物は、水溶出ではいずれも60 ppm以下であり規格に合格していたが、4%酢酸溶出では3試料で約60 ppmまたはそれ以上の高い値を示した。これらの試料は4%酢酸による金属等の溶出試験においてもカルシウム、イオウ、亜鉛で高い溶出を示し、さらにGC/MS分析においてジチオカーバメート系加硫促進剤のジ-*n*-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛が3.03~4.20 ppm検出されるなど共通した特徴を示した。そのほかには、同じく加硫促進剤のジエチルジチオカルバミン酸亜鉛が1検体から8.37 ppm、酸化防止剤のアデカスタブA0-40が2.11 ppm、BHTが2検体から0.20及び0.85 ppm検出された。GC/MS測定においてはそのほかにも多くの未知化合物が検出された。また、ニトリルゴムの原料であるアクリロニトリルが材質中に0.4~0.9 μ g/g残存していた。ニトリルゴム手袋では製品毎に溶出物の種類や量に大きな相違がみられること、4%酢酸で比較的溶出量が高いことに注意する必要がある。

次に、市販の各種ゴム製器具・容器包装60試料について材質判別を行うとともに、内分泌かく乱作用が疑われているアルキルフェノール及びビスフェノールAについて材質中の含有の有無及びそれらの食品擬似溶媒への移行性について検討した。材質判別では、材質がシリコンゴムとイソプレングム(天然ゴム及び合成イソプレングム)のものが大半を占めた。材質試験では、測定対象としたアルキルフェノール3種類(*p*-*tert*-ブチルフェノール(PTBP)、*p*-*tert*-オクチルフェノール(PTOP)、4-ノニルフェノール(NP))及びビスフェノールAのうち、PTOPが3試料から2.2~37 μ g/g、NPが15試料から2.6~513 μ g/g検出された。材質別に見ると、PTOP及びNPが検出された試料はシリコンゴム以外の天然及び合成ゴムが大半(検出率38%)であり、シリコンゴムからの検出は2試

料のみ(検出率10%)で含有量も $5\mu\text{g/g}$ 以下と少なかった。また、乳首などの乳幼児関係のゴム製品からは、材質に関わらずアルキルフェノール及びビスフェノールAは検出されなかった。NPが検出された試料について溶出試験を行ったところ、溶出溶媒は水よりも n -ヘプタンを用いた時の方が多く、特にヘラ類で $0.83\sim 1.52\mu\text{g/mL}$ と高かった。

一方、ゴムの衛生化学的試験を行う場合、ゴムの材質鑑別は極めて重要である。ゴムの鑑別はこれまで簡単な化学反応試験により行われていたが、最近では赤外吸収スペクトル(以下IRスペクトルと略す)法等の機器分析による判別が行われている。そこで、今回簡易なゴム鑑別法を確立するために、食品用途関連の出所の明らかな試料を収集したのち、これを標準試料としたゴムの熱分解生成物のIRスペクトル並びに熱分解ガスクロマトグラム(パイログラム)を測定し、それぞれのデータライブラリーを作成することとした。調査は天然ゴム、合成ゴム及び熱可塑性エラストマーの18種類80品目を収集し、試料の前処理を行ったのち、IRスペクトルは各試料の熱分解生成物をフーリエ変換赤外分光光度計を用いて液膜法により測定し、パイログラムは試料を直接に熱分解ガスクロマトグラフを用いて測定した。そのうち代表的な24品目の熱分解物のIRスペクトルライブラリーを作成し、簡便なゴムの識別を目的として、吸収ピークに基づく系統的鑑別図を作成した。さらにこれらのパイログラムのライブラリーも作成した。後者は試料が極めて少量でも、標準試料のパイログラムパターンと比較することにより鑑別可能であった。

研究協力者

渡辺 悠二	東京都立衛生研究所	尾崎 麻子	大阪市立環境科学研究所
金子 令子	東京都立衛生研究所	馬場 二夫	東大阪短期大学
船山 恵市	東京都立衛生研究所	和久井千世子	国立医薬品食品衛生研究所

<その1>ニトリルゴム製使い捨て手袋の安全性に関する研究

分担研究者 河村 葉子 国立医薬品食品衛生研究所
研究協力者 和久井千世子 国立医薬品食品衛生研究所

A. 研究目的

ポリ塩化ビニル製手袋に高濃度のフタル酸ジ(2-エチルヘキシル) (DEHP) 等が残存していること^{1),2)}に起因して、いわゆるコンビニ弁当や病院食等にDEHPの高濃度汚染が見られた³⁾ことから、2000年6月14日、厚生省食品化学課はDEHPを含有するポリ塩化ビニル製手袋を食品用途に使用しないように通知した⁴⁾。そのため、DEHP含有ポリ塩化ビニル製手袋の使用は激減したが、それに代わって各種素材の使い捨て手袋が食品用途に使用されるようになった。なかでもニトリルゴム製手袋の市場占有率が極めて高くなってきているが、これまで食品用途としての使用実績がほとんどなかった。そこで、ニトリルゴム製使い捨て手袋の安全性について検討するため、溶出試験における蒸発残留物量、溶出金属類の測定、溶出した化学物質の同定及び定量、材質中のアクリロニトリル量の測定を行ったので報告する。

B. 研究方法

1. 試料

ニトリルゴム製使い捨て手袋7検体、このうちNo. 5及び6は手袋表面にパウダー付着と表示されていた。

2. 試薬

添加剂等標準品：既報¹⁾で用いた酸化防止剤21種類、紫外線吸収剤9種類、滑剤22種類、可塑剤34種類、その他2種類の合計89種類に以下の7種類を加えた。

ジ-n-ブチルジチオカルバミン酸亜鉛(BZ)、

ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(EZ)、酢酸n-オクタデシル(AO)、アデカスタブAO-40(AO-40)、ジ-tert-ブチルフェノール(DtBP)、1,3,5-トリ-tert-ブチルベンゼン(TtBB)、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジソブチレート(TPDB)：以上東京化成工業(株)製

金属等標準混合溶液：金属等45種類の原子吸光分析用1000 ppm標準液(和光純薬工業(株)製)を適宜混合し、0.1 mol/L硝酸で希釈して10 ppm混合標準液とした。それらをさらに希釈し、0.01~1 ppmの混合標準溶液とした。

アクリロニトリル：東京化成工業(株)製

テトラヒドロフラン：HPLC用、和光純薬工業(株)製

n-ヘプタン：特級、片山化学工業(株)製

硝酸：有害金属測定用、片山化学工業(株)製

酢酸：精密分析用、片山化学工業(株)製

水：MILLI-Q SP (Millipore社製)により精製した超純水。

フィルター：サンプルプレップLCR 13-LH (孔径 0.5 μm、直径 13 mm) Millipore社製

3. 誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP)

測定条件

装置：ICAP-61 Thermo-Jarrell Ash製、

高周波出力：1.1 kW、反射波：5 kW未満

プラズマ観測高：コイル上16 mm

波長：Ag 328.1 nm、Al 308.2 nm、As 193.7 nm、Au 242.8 nm、B 249.7 nm、Ba 493.4 nm、Be 313.0 nm、Bi 223.1 nm、C 193.0 nm、Ca 317.9 nm、Cd 228.8 nm、Co 228.6 nm、Cr 267.7 nm、

Cu 324.8 nm, Eu 382.0 nm, Fe 259.9 nm, Ga 294.4 nm, Ge 209.4 nm, Gd 301.0 nm, I 183.0 nm, In 230.6 nm, K 766.5 nm, La 398.9 nm, Li 670.8 nm, Mg 279.1 nm, Mn 257.6 nm, Mo 202.0 nm, Na 589.0 nm, Ni 231.6 nm, P 178.3 nm, Pb 220.4 nm, Pd 340.5 nm, Pt 203.6 nm, S 182.0 nm, Sb 206.8 nm, Se 196.0 nm, Si 288.2 nm, Sn 190.0 nm, Sr 421.6 nm, Te 214.3 nm, Ti 334.9 nm, V 292.4 nm, W 207.9 nm, Y 371.0 nm, Zn 213.9 nm

4. ガスクロマトグラフィー質量分析(GC/MS)測定条件

1) 溶出物

装置: ガスクロマトグラフ HP-6890、質量分析計 HP-5973、コンピューターKayak 以上 Hewlett Packard社製

カラム: キャピラリーカラム DB-1 (内径 0.25 mm、長さ 5 m、膜厚 0.1 μ m)、J&W Scientific社製30 mカラムを5 mに切断。

カラム温度: 50°C-20°C/min-300°C (10 min)

注入口温度: 250°C、インレット温度: 280°C

キャリアガス: He、3 mL/min (1 psi定圧)

注入量: 1 μ L

イオン化電圧: 70 eV

イオン加速電圧: 1.9 kV

測定モード: SCAN

スキャンレンジ: m/z 40~700

2) アクリロニトリル

装置: ガスクロマトグラフ HP-6890、質量分析計 HP-5973N、コンピューターVectra 以上 Hewlett Packard社製

カラム: キャピラリーカラム DB-WAX (内径 0.25 mm、長さ 30 m、膜厚 0.25 μ m)、J&W Scientific社製

カラム温度: 50°C-10°C/min-200°C-20°C/min-260°C

キャリアガス: He、1 mL/min

測定モード: SIM

定量用イオン: m/z 53

確認用イオン: m/z 50、51、52

上記以外は1)と同じ

5. 溶出試験

1) 溶出試験

試料から試験片(7.5 cm×7.5 cm、一部の試料は5 cm×5 cm)を作成し、その表面積1 cm²当たり2 mLの水、20%エタノール、4%酢酸で60°C30分間、*n*-ヘプタンで25°C60分間溶出させ溶出液を得た。使い捨て手袋は、実際に使われる状況を考慮し洗浄せずに試験に供したが、蒸発残留物の測定では、水で洗浄後の試験も行った。

2) 蒸発残留物の測定

溶出液200 mL (一部の試料では95 mL) を重量既知の蒸発皿に採り、ホットプレート上で濃縮乾固したのち105°C2時間加熱し、デシケーター中で放冷後秤量した。蒸発皿重量及び空試験値を差し引いて蒸発残留物量を求めた。ただし、*n*-ヘプタン溶出液はロータリーエバポレーターで約5 mLに濃縮後、蒸発皿に移した。

3) 金属の測定

2) に従って得られた4%酢酸溶出液の蒸発残渣に0.1 mol/L硝酸5 mLを加えて溶解後、10 mLに定容した。その一部に0.1 mol/L硝酸を加えて10倍に希釈し、ろ過後ICPにより各種金属等を測定した。

4) 溶出物の同定・定量

n-ヘプタン溶出液の一部をメンブランフィルターでろ過し、適宜希釈または濃縮を行い、GC/MSにより同定・定量した。

6. アクリロニトリル材質試験

細切した試料 0.5 gにテトラヒドロフラン 10 mLを加え、密栓して冷蔵庫で5時間静置後、フィルターでろ過して得られた試験溶液をGC/MSで定量した。

C. 研究結果

1. 蒸発残留物

食品衛生法では、試料を水洗いしてから溶出試験を行うと規定しているが、実際には使い捨て手袋は洗浄することなく使用される。そこで未洗浄及び洗浄済み試料を用いて蒸発残留物を測定した(表1)。

試料No. 1は全ての条件で10 ppm以下であり、最も蒸発残留物が低かった。No. 2は水、20%エタノール及び n -ヘプタンでは10 ppm以下であったが、4%酢酸のみ64及び58 ppmと、未洗浄、洗浄済み共に高い値を示した。No. 3、4及び7はNo. 1と比較するとやや高いものもあったが、いずれも25 ppm以下であった。

一方、パウダー付きのNo. 5及び6は、未洗浄では18~140 ppmと全体に高い値を示した。水及び20%エタノールでは洗浄後1/5~1/2に減少したが、4%酢酸では洗浄により減少したものの91及び60 ppmとまだ高い値を示し、 n -ヘプタンでは未洗浄で13及び11 ppmであったが、洗浄により18及び15 ppmとやや増加した。

2. 金属の溶出

各種手袋からの金属の溶出は、未洗浄試料における4%酢酸溶出液の蒸発残留物を用いて測定した。表2に主な9種の金属等の溶出量を示した。なお、分析を行った全ての検体において鉛、カドミウム及び記載されていない36種類の金属はいずれも定量限界(0.1 ppm)以下であった。

カルシウム及び亜鉛が全検体から、イオウ及びケイ素が5検体から検出された。そのうちカルシウム、亜鉛及びイオウは検出量に大きな差が見られ、No. 2、5及び6でカルシウムが12.3~15.3 ppm、亜鉛が11.5~13.3 ppm、イオウが2.14~3.08 ppmと特に高い値を示した。その他、No. 3及び4で銅、No. 2でマグネシウムが1 ppm以上であった。

ニトリルゴム手袋では溶出する金属の種類が多く、また溶出量が極めて高いものがある

など試料により大きな差が見られた。とくにNo. 2、5及び6ではいずれもカルシウム、亜鉛、イオウが高かった。

3. 溶出物の同定、定量

n -ヘプタン溶出液中の化学物質をGC/MSで検索同定し、さらに定量を行った。各試料のクロマトグラムを図1、同定された化学物質及び定量値を表3に示した。ニトリルゴム手袋では7検体がそれぞれ大きく異なるクロマトグラムを示した。

添加剤のうち検出頻度及び溶出量が高かったのは加硫促進剤であり、ジチオカーバメート系のBZがNo. 2、5、6から3.03~4.20 ppm、EZがNo. 5から8.37 ppm検出された。また、酸化防止剤では、BHTがNo. 3及び4から0.20及び0.85 ppm、アデカスタブA0-40がNo. 3から2.11 ppm検出された。一方、可塑剤はいずれの試料からも検出されなかった。

今回新たに同定された化合物はDtBP及びTPDBで、いずれもNo. 2から0.84及び1.40 ppm検出された。また、同じNo. 2からTtBBと同じスペクトルを持ち保持時間の異なるピークが、TtBB相当で0.80 ppm検出された。TtBBの*tert*-ブチル基の結合部位が異なる異性体と推定された。DtBP及びTtBBは、ベンゼン環に*tert*-ブチル基が2及び3個結合した類縁の化合物である。これらはフェノール系酸化防止剤が分解して生成した可能性も考えられた。

その他に、表4に示すように多くの未知ピークが検出された。そのうち、UK4、5及び13はいずれもベースピークが m/z 247であり、フェノール骨格に*tert*-ブチル基が3つ結合した構造を持つことが推定された。また、UK3及び6はベースピークが m/z 191及び303であり、前述のUK4、5及び13のベースピークとそれぞれ56異なっており、*tert*-ブチル基がフェノール骨格に2つまたは4つ結合した構造が推定される。これらの推定構造は、前述のDtBPやTtBBとも極めて類似しており、同一の

由来である可能性も考えられる。

4. 材質中のアクリロニトリル残存量

ニトリルゴムはアクリロニトリルを原料としているため、製品中にアクリロニトリルが残存している可能性が高い。そこで、使い捨て手袋の材質中のアクリロニトリル量の分析をGC/MS/SIMで行った。5 ng/mL~100 ng/mLの標準溶液を用いて検量線を作成したところ、検量線は全範囲で直線性を示し、定量限界は材質当たり0.1 $\mu\text{g/g}$ であった。

各手袋中のアクリロニトリルを分析したところ、全検体から0.40~0.94 $\mu\text{g/g}$ 検出され、その平均は0.71 $\mu\text{g/g}$ であった(表5)。

D. 考 察

蒸発残留物試験において、パウダー付き試料は、未洗浄の場合水、20%エタノール及び4%酢酸で高い値を示したが、洗浄により低下した。パウダーとして主にコーンスターチが使用されていることから、未洗浄ではパウダーが溶出して蒸発残留物を押し上げたが、洗浄により除去されたことが示唆された。一方、*n*-ヘプタン溶出では洗浄により変化しないかやや増加がみられた。これはパウダーが*n*-ヘプタンに不溶のため、未洗浄時にパウダーは溶出しなかったが、洗浄後はパウダーが除去されたため*n*-ヘプタンが浸透しやすくなり、溶出量がやや増加したものと推測された。

蒸発残留物は、4%酢酸で最大の溶出量を示すものが多かったが、水、20%エタノール及び*n*-ヘプタンで最大を示すものもあり、試料によって溶出物の内容に差異があることが示唆された。また、4%酢酸における金属等の溶出においても試料により大きな差がみられた。さらにGC/MSによる溶出物のクロマトグラムは、試料により溶出物が大きく異なることを明確に示した。このように、ニトリルゴム手袋では製品毎に溶出物に大きな差異がみられることに注意する必要がある。

ニトリルゴム手袋において最も検出頻度や残存量が高かった添加剤は加硫促進剤であり、ジチオカーバメート系のEZ及びBZが検出された。これらの化合物は天然ゴム製品においても検出された⁵⁾が、分解して第二級アミンを生成する。これは発がん物質のニトロソアミンの前駆物質であり注意が必要である。

No. 2から検出されたTPDBはポリ塩化ビニルの可塑剤として使用されるが、社団法人日本ゴム協会の添加剤自主基準リストには収載されていない。溶出量から全量溶出したとして材質濃度を推定すると約600 $\mu\text{g/g}$ であった。可塑剤の含有量としてはやや低いことから、ニトリルゴムの直接の添加剤ではなく、TPDBを主可塑剤とするポリ塩化ビニルが改質用ポリマーとして添加された可能性も考えられる。

ニトリル手袋7検体のうち、No. 2、5及び6は4%酢酸溶出による蒸発残留物が高い値を示したが、金属類の溶出においてカルシウム、イオウ及び亜鉛量が高く、これらを含む化合物の溶出が蒸発残留物を押し上げたものと推定される。これらの試料はGC/MSの測定においても加硫促進剤のBZが検出されるなど共通する特徴を示した。おそらく加硫工程に共通性があり、同様の滑剤や加硫促進剤が使用されたものと推測された。

ニトリルゴム手袋におけるアクリロニトリルの残存量は0.40~0.94 ppmであり、検出率は100%であった。アクリロニトリルは、長期間暴露により脳などの中枢神経系や呼吸器系での癌、特に肺癌を生じることが報告されている^{6),7)}。アクリロニトリルの含有量や溶出量について、我が国の食品衛生法では規制されていないが、米国ではABS及びAS製品中のアクリロニトリル残存量をそれぞれ11 ppm及び80 ppm以下、またEUではアクリロニトリルの溶出量を0.02 mg/kg以下と定めている。今回検出された残存量は米国の規格よりもはるかに低く、100%が溶出するとして溶出量を換算しても0.001~0.002 mg/kgとなり、EUの規