

ルもある。このうち、後者は、市場での流通が極めて少量であり、無視しうるが、CSLに関してはその摂取量も勘案する必要がある。ところでCSL中には、乳酸が33～35%程度含まれていることが一般的なため、ヒトに摂取されるCSL量が180tであることから、乳酸として63tが摂取されることになり、結果的には、この章で検討した乳酸摂取量に1.36mgを加算することになる。

なお、乳酸の誘導体としては、香料のエステル類に該当する乳酸エチルもあるが、微量であり、摂取量の計算としては除外する。

以下の品目も同様に算出し、〈表 17-5〉にまとめる。

〈表 17-5〉 人の食品添加物からの1日当り有機酸摂取量

食品添加物	〈参考〉 前回の摂取量	平成13年度調査		
		純食品向け 使用査定量	人の摂取量	
	mg/日・1人		t	人に摂取 される量 t
アジピン酸	6.1	340	272	5.9
クエン酸（無水物換算）	260.4	18000	14400	311.0
クエン酸一カリウム		20	16	0.3
クエン酸三カリウム		80	64	1.4
クエン酸カルシウム		20	16	0.3
クエン酸三ナトリウム		6700	5360	115.8
クエン酸第一鉄ナトリウム		60	48	1.0
クエン酸鉄		5	4	0.09
クエン酸鉄アンモニウム		5	4	0.09
塩類クエン酸換算量	70.1	5124	4099	88.5
クエン酸換算総量	330.5	23124	18499	399.6
グリセロリン酸カルシウム	0.02	6	4.8	0.1
グリセロリン酸換算量	0.01	4.9	3.9	0.08
グルコノデルタラクトン	43.4	2000	1600	34.4
グルコン酸（100%）	1.8	135	110	2.4
グルコン酸カリウム		0	0	0
グルコン酸カルシウム		500	400	8.6
グルコン酸ナトリウム		240	192	4.1
グルコン酸第一鉄		0	0	0
上記塩類グルコン酸換算量	10.9	453	362	7.8
グルコン酸亜鉛		2.0	1.6	
グルコン酸銅		0.2	0.2	
グルコン酸換算総量	60.4	2790	2232	48.2
コハク酸	12.2	700	560	12.1
コハク酸一ナトリウム		23	18	0.4
コハク酸二ナトリウム		1700	1360	29.4
塩類コハク酸換算量	6.5	1258	1006	21.7
コハク酸換算総量	18.7	1958	1566	33.8

水酢酸	99.0	5700	4560	98.5
酢酸ナトリウム		3500	2800	60.5
塩類酢酸換算量	25.3	2562	2050	44.3
(水)酢酸換算総量	<b>124.3</b>	<b>8262</b>	<b>6610</b>	<b>142.8</b>
シュウ酸	0	700	0	0
L-酒石酸	15.6	1000	800	17.3
L-酒石酸水素カリウム		250	200	4.3
L-酒石酸ナトリウム		160	128	2.8
塩類酒石酸換算量	8.1	303	242	5.2
酒石酸換算総量	<b>23.7</b>	<b>1303</b>	<b>1042</b>	<b>22.5</b>
乳酸	69.4	4000	3200	69.1
乳酸カルシウム		2400	1920	41.5
乳酸ナトリウム		1900	760	16.4
乳酸鉄		0.3	0.2	0
塩類乳酸換算量	30.9	2897	2318	50.1
乳酸換算総量	<b>100.3</b>	<b>6897</b>	<b>5518</b>	<b>119.2</b>
フマル酸	17.4	1800	1440	31.1
フマル酸ナトリウム		540	432	9.3
塩類フマル酸換算量	7.3	454	363	7.8
フマル酸換算総量	<b>24.7</b>	<b>2254</b>	<b>1803</b>	<b>38.9</b>
DL-リンゴ酸	69.4	3300	2640	57.0
DL-リンゴ酸ナトリウム		1400	1120	24.2
塩類リンゴ酸換算量	26.1	809	647	14.0
リンゴ酸換算総量	<b>95.5</b>	<b>4109</b>	<b>3287</b>	<b>71.0</b>

今回算出されたクエン酸としての総摂取量は399.6(mg/日・1人)であり、前回調査時に比べるとやや減少したものの、有機酸類としては最大で摂取量であり、全有機酸摂取量の40%以上を占めている。

次に、この食品添加物からの有機酸の摂取量と、厚生省の「日本人の食品添加物一日摂取量実態調査」の報告による有機酸摂取量を<表 17-6>で比較する。

<表 17-6> 食品添加物有機酸の一日摂取量の調査による比較

摂取量の単位は mg/日・1人

有機酸名	生産・使用量調査 有機酸合計摂取量				厚生省一日摂取量実態調査 生鮮・加工食品合計			D/G
	1992年 (A)	1995年 (B)	1998年 (C)	今回 (D)	1982-1986年 (E)	1995-1996年 (F)	1998-1999年 (G)	
アジピン酸	1.8	2.6	6.1	5.9	-	-	3.0	1.967
クエン酸	401.8	342.5	330.5	399.6	1879.2	1667.2	1715	0.233
グリセリン酸	0.07	0.01	0.01	0.08	-	-	-	-
グルコン酸	51.9	57.0	60.4	48.2	114.9	87.8	-	0.549
コハク酸	21.1	19.5	18.7	33.8	143.7	94.8	101	0.335
(氷)酢酸	127.3	114.8	126.1	142.8	290.4	459.0	431	0.331
シュウ酸	0	0	0	0	-	-	-	-
酒石酸	18.8	18.9	23.7	22.5	70.4	61.9	65.1	0.34
乳酸	79.6	98.1	101.8	120.6	3858.0	1079.7	1176	0.103
フマル酸	16.4	17.4	24.7	38.9	92.9	54.3	57.5	0.677
リンゴ酸	99.6	95.1	95.5	71.0	773.6	895.6	907	0.078
合計	818.3	765.9	781.4	883.4	(7223.1)	(4400.3)	(4455.6)	(0.194)

一日摂取量調査による摂取量は、E、Fは日本食品化学学会誌5(2)(表7)1998年により、

Gが「あなたが食べている食品添加物」表8(2001年)による。

乳酸の合計量にはステアロイル乳酸カルシウムの乳酸を合算したものの。

資料Gでは、初めてアジピン酸の摂取量を調査しているが、グルコン酸の摂取量測定は行っていない。このため、D/G欄のグルコン酸はD/Fで求めたものであり、有機酸合計欄の比率はGの合計値にFのグルコン酸を合算した4543.4mgを分母として求めたものである。

表に示したように、この章でとりあげた酸味料系の有機酸類の摂取量は、総量で880mgであり、これまでの調査では最大になっている。この値は、食品添加物の摂取量としては、比較的多い量になっている。

これらの有機酸類を食品から摂取する有機酸量と比較すると、D/Gの値で示されるように、全平均で19%程度、一部の例外的な有機酸を除いては、個別有機酸の摂取量に対して10~35%程度であり、総合的に見た場合には、食品からの摂取する酸味料系有機酸類に占める食品添加物の割合は小さいと言える。

次に、個々の有機酸に関して見ていくことにする。

マーケットバスケット方式による一日摂取量実態調査が行われたため、今回初めて推定摂取量と分析値の関係が算出されたアジピン酸は、食品素材中にはほとんど常在していない有機酸であり、そのほとんどが、日持向上剤として使われているもので、品質保持期限(消費期限)が短時日のものや駅売りなどのめん類に使われている。食品添加物として使用されたもの

がそのまま分析されているものと考えられるため、分析用試料の振れが、大きく影響するものと考えられる。アジピン酸はこのような使われ方のために、前回と同様に2倍という特異な数値が出たものと考えられる。

次いで特異なものは、約48mgの摂取と推定されたグルコン酸であり、食品からの摂取量約88mgに対して55%弱を占める。これは、グルコン酸が、一日摂取量実態調査で生鮮食品群からの摂取量が少ない(約38mg)ことから判るように、天然常在量が少ないためである。グルコン酸は、解離することによって酸を生成するというグルコノデルタラクトンとしての使用が主体であり、この特殊な性質を活かした特有の用途があるためであろう。

逆に、食品からの摂取量に比べて食品添加物からの摂取量が少ない(C/F値が小さい)ものに、乳酸とリンゴ酸がある。これらは、生鮮食品群に含まれる量が多いこと、加工食品でもこれらの生鮮食品群を原材料として使用するものが多いことに起因し、食品からの摂取がそれぞれ約1200mg、900mgに達していることによる。ところで、この2種の酸は、食品添加物としてラセミ体(DL-体)が認められているが、食品からの摂取を考慮した場合、その影響は小さく、非天然系ということで、問題視する必要はないものと認められる。

約400mgと最大の摂取量となるクエン酸は、食品からの摂取に対して約20%である。これは、クエン酸が一日摂取量実態調査で、生鮮食品、加工食品のいずれにも多量(共に800mg以上)に含まれていることが確認されており、総量では1700mgに達することから、比率が減少しているものである。

酢酸では、食品添加物からの割合が33%と、前回とほぼ同じ水準であった。

生鮮食品群より加工食品群からの摂取が圧倒的に多い(全量の約76%)ものが、コハク酸である。基礎的な食品原材料での含量が少ないにも拘わらず、加工食品からの摂取量が多いということは、食品加工の際に、コハク酸あるいはコハク酸ナトリウム塩類が使われていることになるが、今回の食品添加物使用量調査では、約30mgと有機酸類の中では小さい値となっている。これは、今回の推定値が小さすぎたためではなく、貝のエキスなど天然系の調味料(食品扱い)が多量に使用されていることによるものと考えられる。

なお、フマル酸は天然常在量が少ないため、摂取する有機酸に占める食品添加物の割合が、比較的多くなっている。

この章で扱った有機酸類のカルシウム塩からのカルシウムの摂取量について、有機酸と同様に同様に算出した結果を<表 17-7>に示し、有機酸類の鉄塩からの鉄の摂取量について、同様に算出した結果を<表 17-8>に示すとともに、他の章で扱っている無機系のカルシウム塩および鉄塩類から摂取するカルシウムおよび鉄の量を合わせて、ミネラル摂取における食品添加物の占める位置をも検討する。

<表 17-7> 有機酸カルシウム塩類とそのカルシウムとしての摂取量

食品添加物名	使用查定量	食品からの摂取量		人の摂取量
			Caとして	Caとして
	t	t	t	mg/日・1人
クエン酸カルシウム	20	16	3.37	
グリセロリン酸Ca	6	4.8	0.92	
グルコン酸カルシウム	500	400	35.75	
乳酸カルシウム	2400	1920	352.64	
合計			392.68	8.48

<参考>

有機酸系4品目合計	392.7	8.48
無機系カルシウム(18章等参照) 合計	2756.9	59.46
カルシウム 総計	3149.6	68.11
前回(1998年)調査 有機酸系合計	274.0	5.95
カルシウム 総計	3031.7	65.98 <sub>1</sub>
1995年調査 有機酸系合計	229.5	5.00
カルシウム 総計	2860.4	62.82 <sub>1</sub>
1992年調査 有機酸系合計	143.9	3.17
カルシウム 総計	2548.7	56.13
1989年調査 有機酸系合計	162.99	3.62
カルシウム 総計	3718.7	82.88 <sub>1</sub>

<注> \*1: カルシウムの総量には、CSLからのカルシウムを含む

表に示したように、本章で扱った有機酸のカルシウム塩からのカルシウムの摂取量は、人の1日当り8.5mgであり、ミネラル摂取ブームの影響を受けたことで増加している。そのほとんどは乳酸カルシウムに由来するものであり、次いで栄養強化の目的のみに使用されるグルコン酸カルシウムが続いている。本章以外にも乳化剤のステアロイル乳酸カルシウム(CSL)などの有機系のカルシウム塩があるが、これら有機系のカルシウム塩からのカルシウム摂取は極めて少量(CSL250tでカルシウム0.17mg/日に相当する)である。ところで、カルシウム摂取の全体像をみる場合は、第18章で検討する塩化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウムおよびリン酸カルシウム類、第20章でも検討する水酸化カルシウムなどの無機のカリシウム塩を考慮する必要がある。

これらで検討した結果、無機系カルシウム剤から合計で59.4mgが摂取されており、カルシウムの総摂取量約68mgの87%を占めており、前回までの調査と同様な傾向を示している。ただ、やや有機酸系のカルシウム剤が占める割合が高くなる傾向が見られる。

ところで、国民栄養調査によるとカルシウムの国民平均摂取量は、550mg程度(平成14年:546mg,平成10年:568mg)となっており、マーケットバスケット方式による調査

では690mg(1998-1999年)である。このことから、食品添加物のカルシウム塩は、カルシウム摂取の10%程度を担っていることになる。

〈表 17-8〉 有機酸鉄塩類とその鉄としての摂取量

食品添加物名	使用査定量 t	食品からの摂取量		人の摂取量
		t	Feとして t	Feとして mg/日・1人
クエン酸第一鉄ナトリウム	60	48	5.04	
クエン酸鉄	5	4	0.70	
クエン酸鉄アンモニウム	5	4	0.88	
グルコン酸第一鉄	0	0	0	
乳酸鉄	0.3	0.2	0.04	
合計			6.66	0.144

〈参考〉

有機酸系5品目合計	6.66	0.144
無機系鉄(22章参照) 合計		0.329
鉄 総計		0.473
前回(1998年)調査 有機酸系合計	5.09	0.110
鉄 総計	21.20	0.460
1995年調査 有機酸系合計	6.38	0.139
鉄 総計	18.64	0.406
1992年調査 有機酸系合計	8.80	0.194
鉄 総計	24.22	0.534
1989年調査 有機酸系合計	6.16	0.137
鉄 総計	13.4	0.268

表に示したように、有機酸類由来の鉄の摂取量は、0.14mgであり、過去の調査を見ると平均的な数値である。この鉄塩類の主体はクエン酸第一鉄ナトリウムであり、75%を占めている。その他のクエン酸の鉄塩類を含めると、乳酸鉄が減少したこともあり、99%に達している。

また、無機系を含めた鉄としての総量は0.47mgと、無機系の鉄剤の減少に関わらず増加している。これは、無機系の鉄剤から有機酸系の鉄剤に移行していることを示しているものと言えよう。この調査結果を見る限り鉄の摂取は、ブームは沈静化しているが安定してきているものと考えられる。

なお、国民栄養調査における国民平均摂取量の8.4mg(平成14年度調査)や11.4mg(平成10年度調査)およびマーケットバスケット方式による調査では13.2mg(1998-1999年)に対しては、影響を及ぼさないほどの少量となっている。

ところで、有機酸系のミネラルとしては、カルシウムと鉄の他に、母乳代替品としての調整粉乳に微量元素補填強化の目的で使用されている亜鉛塩と銅塩がある。

この亜鉛塩と銅塩には、有機のグルコン酸塩と無機の硫酸塩が食品添加物として指定されている。今回の報告では、これらのミネラルの供給は、グルコン酸塩類に偏っていた。ただし、これらは、使用対象者が母乳および母乳代替食品を必要とする乳幼児、特には乳児に限られており、人の摂取量推算の対象からは外すこととする。

なお、グルコン酸亜鉛とグルコン酸銅は、2004年12月24日のみくじで使用基準が改正され、保健機能食品への使用が認められた。次回以降はこの点も念頭に入れた考察が必要となる。

# 第 18 章 無機化合物 (カルシウム剤)

## 1. 緒言

無機系、有機系を問わず、カルシウムの塩を形成している食品添加物が多い。ほとんどのカルシウム塩は、カルシウム強化の目的で使用されるが、一部には他の目的で使用されるものもある。カルシウム強化以外の使用目的としては、その主たる目的が豆腐製造用の凝固剤であったり、果実缶詰製造時の形崩れ防止であったりと、さまざまである。カルシウム塩類のうち有機酸のカルシウム塩類は、既に第 17 章の有機酸類(酸味料、調味料等)などで取上げたので、ここでは、無機化合物としてのカルシウム塩類を総括する。ただし、水酸化カルシウムは、第 20 章の無機化合物(酸、アルカリ)で取上げるので、ここでの考察は省略する。これら無機カルシウム剤の多くは、食品の製造又は加工の上で必要不可欠な場合と栄養の目的(カルシウムの補填・強化)の場合に限って使われるものである。

なお、日本人の栄養調査においては、カルシウムの摂取不足が指摘され、これに伴う形でリンとカルシウムの摂取バランスも問題視されている。これはあくまでも食品栄養摂取量調査からの結果であり、大まかな分類では食品添加物のカルシウム剤が使用される加工食品が一括して扱われることもあり、カルシウムの摂取量が小さい数字で示されているとも考えられる。

ところで、無機系のカルシウム剤としては、既存添加物の食品添加物である、生石灰(酸化カルシウム)、未焼成カルシウム(主成分は炭酸カルシウム又はリン酸カルシウム類)及び焼成カルシウム(主成分は酸化カルシウム又はリン酸カルシウム類などがあり、カルシウム剤及びカルシウムの摂取の面からはこれらに対する考察も必要と考えられる。しかし、今回は、カルシウムの摂取量やリン/カルシウム摂取バランスについての考察は省略し、指定添加物としての食品添加物の調査での結果に関してのみの考察を行うこととした。

## 2. 調査結果

本剤品目の調査結果を表 18-1 に示す。

表 18-1 無機化合物のカルシウム剤の出荷報告値

食品添加物名	平成 10 年 (1998)		平成 13 年 (2001)	
	純食品向出荷量 (t)	会社数	純食品向出荷量 (t)	会社数
塩化 Ca	2380	6	2372	5
水酸化 Ca	12000	20	11288	20
炭酸 Ca	4500	15	6786	15
ヒ'リン二水素 Ca	130	1	78	2
硫酸 Ca	6500	7	3669	6
リン酸三 Ca	360	5	403	7
リン酸一水素 Ca	120	7	88	8
リン酸二水素 Ca	380	4	293	3

第1回、第2回の調査ではリン酸塩系以外のカルシウム塩では、実態よりも1桁多いと見られる量が報告されていたが、第3回、第4回、第5回、第6回、第7回と安定した報告が得られている。このことは、調査を継続して行うことにより、報告する企業が、調査の目的を認識し、食品向けに限った報告をするようになったためと考えられる。

### 3. 品目別考察

#### (1) 塩化カルシウム

塩化カルシウムには、無水物から6水塩まで様々な結晶水を持つものがあるが、食品添加物としては、無水物～2水塩が認められており、中でも2水塩が一般的である。

塩化カルシウムは、果実缶詰やその他加工食品で果物などの組織強化の目的で使用される。本品は水によく溶けるため、例えば豆の煮物などや水産物の佃煮にも多用され、農産物缶詰に使われるものもこの性質による。また、弾力補強剤としてリン酸塩と共に水産加工品にも多く使用される。他には、ビール製造時の醸造用を使用する水に、軟水を硬化する目的に他のカルシウム塩と共に用いられることもある。そう菜や佃煮に約460t、ビールを主としたアルコール飲料に約170t、油揚げや凍り豆腐を主体とする豆腐製造業で約100t、水産加工品に約5t、漬物に約2t、乳製品に約22t、その他約1tなどと考えられる。把握率を3割程度とし、食品業界での使用量は2300t程度と推定する。平成13年度調査の食品向けの出荷報告は2372tで、前回の調査時の2380tと略同量である。ただし食品添加物グレードの全出荷量は92734tに達しており、食品向けに販売されたものかどうかの判断ができないものがあることも考えられる。

また、食添グレードの塩化カルシウムは、融氷・融雪剤として出荷、使用されるもの、無水物として食品用の乾燥剤に使用されるものがあることも知られている。かつては、このような使用目的のものも食品向けとして出荷報告がなされたと推定された(融氷・融雪剤として約6000t)調査もあったが、近年はこのような目的での出荷は計上されていない模様である。これらの事情を考慮して、塩化カルシウムの食品向け使用量は、食品での使用例からの推定値を考慮して前回と同量の2380tとする。

#### (2) 炭酸カルシウム

炭酸カルシウムは、貝殻や卵殻を形成する主要成分であり、また石灰石や大理石の主成分としても知られている。わが国では、炭酸カルシウムは、指定添加物としてのリストに挙げられているが、採石された天然の石灰石の中から食品添加物の規格に合格するものを選別して出荷されており、いわゆる天然添加物と何等変わりがないというのが現状である。

炭酸カルシウムは、カルシウム強化以外には、果物その他加工食品の組織強化又は固化的目的などで使用されている。また、チューインガムに対しては、例外的にカルシウムとして2% (平成9年3月18日より10%に) までの使用が認められ、ガムの基礎剤としてのガムベースの強靱化に使われる。紛乳の固結を防止したり、流動性を向上させる効果もあるものと考えられる。チューインガムに対しては、先の法改正の影響もあり約560t、調製粉乳には166t使用される。また、水産練り製品(約130t)や、畜肉加工品(約40t)での弾力補強剤としてリン酸塩と共に使われることも多い。これらの他にはパン類や焼菓子類で130tを超える使

用報告があり、これらは、イースト(酵母)の栄養源として使われたり、菓子類でのベーキングパウダー(膨張剤)の成分としても使用されている。更に、豆腐用にも25tの報告がある。これは、凝固剤ではなく豆乳製造時の消泡の目的で油脂類と配合して使用されているものである。

食品の把握率を約30%として食品への使用は約3000t程度と考察する。

一方、直接食品向けの使用の他に、水あめ等の製造において使用される酸(シュウ酸等)の中和などの加工食品製造用剤として2000t程度が使用されているものと考えられる。今回の製造・出荷に関する報告では食品向けに約6786tとなっている。チューインガムへの使用基準が改正された影響があるにしてもや、多いように思われる。業界紙の2002年需要予測では、強化剤として13000tと推定されている(食品化学新聞2005年1月13日号)が、この推定値も食品使用例の実態から考えや、多過ぎるように思われる。これらの諸状況を勘案して、食品(製造)向けの使用量は前回同様4500tと考察する。

### (3)硫酸カルシウム

本品は、戦時中、塩化マグネシウムがマグネシウム源として工業用用途に転用された時に豆腐用の凝固剤としての用途が開発されたもので、塩化マグネシウムの「にがり」に対して「すまし粉」とも称されており、工業的には石膏として知られている。本品は、水に溶けにくい性質があるので、練り込み等の固形食品に多用される。

ビール製造での使用は、軟水の硬水化が主目的であり、ビール酵母のミネラル源としても使われている。また、パンに対する使用は、菓子への使用の場合と共通で、イースト(酵母)を健全に育成するためにイーストフードとして添加され、食感としての歯触りにも寄与しているものであろう。パン製品に使われるカルシウム剤には、本品の他、有機酸のカルシウム塩類(クエン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、乳酸カルシウム)、乳化剤としてのステアロイル乳酸カルシウム、保存料としてのプロピオン酸カルシウムなどもあるが、量的には硫酸カルシウムが格段に多い。価格的には、有機酸のカルシウム塩は高価であり、安価な無機化合物系のカルシウム塩の使用が多くなるものとみられ、使い過ぎによる苦みの出ない範囲で硫酸カルシウム及び炭酸カルシウムが中心となるであろう。

さて、本品の使用量は、豆腐用の凝固剤として約4500t、ビールには約220t、パン製品で約110t、水産加工品で約10tなどと考察した。その他に把握されていないものが約1500tとして、総量は大まかに約6500tと予測する。

今回の調査に対する報告は、食品向けに約6200t(大手A社の推定2500tの報告漏れを含む)となっている。一方、業界紙の推定値は7000tとなっている(前述の食品化学新聞)。

これらのことから食品向けの使用量としては前回と同量の6500tと考察する。

### (4)リン酸のカルシウム塩類

リン酸類のカルシウム塩には、ピロリン酸二水素カルシウム(酸性ピロリン酸カルシウム)と3種類のリン酸カルシウム類(リン酸二水素カルシウム:第一リン酸カルシウム、リン酸一水素カルシウム:第二リン酸カルシウム、リン酸三カルシウム:第三リン酸カルシウム)がある。

これらの食品に対する使用事例では、ピロリン酸カルシウムの使用報告は少なく、事例も

焼菓子類に片寄っている。これは、リン酸二水素カルシウムのビスケットでの使用と同様に、ベーキングパウダー(膨張剤)の酸性成分として使用されているものと見られる。リン酸のカルシウム類は菓子類での使用が主体で、パン類での使用と合わせて小麦粉製品での使用が大半を占めている。これらの中で、リン酸三カルシウムが、かまぼこなどの加工食品で使用されていることが特徴的である。

これらの食品に、リン酸のカルシウム塩類が単独で使用されることは少なく、何種類かの食品添加物を組合わせた製剤として使用されるものが殆どで、食品の製造量から、食品におけるそれぞれの実使用量を推定することは難しい。ただ、リン酸二水素カルシウムは、比較的水に溶け易いために使用量が多いこと、リン酸三カルシウムは食品や食品添加物の製剤の固結を防止する目的で使用されることもあることなどを念頭に考察する必要がある。

第7回目に当たる今回調査では、食品向け出荷報告は、ピロリン酸二水素カルシウムが78t。リン酸のカルシウム塩類では、リン酸二水素カルシウムが393t、リン酸一水素カルシウムが88t、リン酸三カルシウムが403tとなっている。リン酸二水素カルシウムとリン酸一水素カルシウムははや、減少、リン酸三カルシウムはや、増加している。一方、業界紙(2005.1.13食品化学新聞)は、強化の目的で3種(第一、第二、第三)のリン酸のカルシウム塩合計で1074tと推定している。また、日本無機薬品協会の統計では、リン酸二水素カルシウムとリン酸一水素カルシウムの合計で、食品向けの出荷実績が776t(平成13年度)と報告されている。

これらの諸状況を勘案し、ピロリン酸二水素カルシウム80t、リン酸二水素カルシウム300t、リン酸一水素カルシウム90t、リン酸三カルシウム400tと考察する。

#### 4. まとめ

表18-2 1人一日摂取量

食品添加物名	純食品向け使用査定量(t)	人摂取量(t)	1人一日摂取量(mg/人/日)(A)	ADI(mg/Kg/日)(B)	ADI比(A/B×50)%	分析学的報告値(mg/人/日)
塩化Ca	2380	1904	41.07	NL	-	
水酸化Ca	120	96	2.07	NL	-	
炭酸Ca	4500	3152	68.00	NL	-	
ピロリン酸Ca	80	64	1.38	70 <sup>*1</sup>	0.04	10.1 <sup>*2</sup>
硫酸Ca	6500	3400	73.35	NL	-	
リン酸三Ca	400	320	6.90	70 <sup>*1</sup>	0.20	676 <sup>*3</sup>
リン酸一水素Ca	90	72	1.55	70 <sup>*1</sup>	0.04	676 <sup>*3</sup>
リン酸二水素Ca	300	240	5.18	70 <sup>*1</sup>	0.15	676 <sup>*3</sup>

\*<sup>1</sup> リンとしてのADI

\*<sup>2</sup> ピロリン酸として

\*<sup>3</sup> オルトリン酸として

夫々の計算根拠を次に示す。

(1) 塩化カルシウム

塩化カルシウムは、2380tの使用と推定した。ビールでの170tの使用と豆腐類(油揚げ、凍豆腐)での使用もあるが、一般食品と同様に考えることとし、全使用量の80%を人の摂取量として計算すると、

$$2380 \times 10^9 \times 0.8 \div (12700 \times 10^4 \times 365) = 41.074 \text{ (mg/人/日)}$$

となり、人摂取量は全量で1904t、1人当り一日 約41mgとなる。

## (2)炭酸カルシウム

炭酸カルシウムは、4500tの使用と査定され、その内チューインガムに使われる560tは摂取されず、その他の食品では80%が人に摂取されるものとして計算すると、

$$3940 \times 10^9 \times 0.8 \div (12700 \times 10^4 \times 365) = 68.00 \text{ (mg/人/日)}$$

となり、人摂取量は全量で3152t、1人当り一日 約68mgとなる。

## (3)硫酸カルシウム

硫酸カルシウムは、6500tの使用推定量のうち、4500tが豆腐に使われる。豆腐用では、豆乳の凝固に際して使われた凝固剤の40~50%が流出するとされており、この点を考慮する必要がある。なお、ビールに220t使用されるが、主として水質の調整に使われ、酵母の栄養源としての使用量は小さいものと考えられるため、一般の食品と同様の摂取率とする。

したがって、豆腐用は40%が摂取され、その他の食品では80%が摂取されるものとして計算すると、 $(4500 \times 10^9 \times 0.4 + 2000 \times 10^9 \times 0.8) \div (12700 \times 10^4 \times 365) = 73.35 \text{ (mg/人/日)}$

となり、人摂取量は全量で3400t、1人当り一日 約73mgとなる。

## (4)リン酸のカルシウム塩類

4種のリン酸のカルシウム塩類は、特に廃棄率を考慮すべき使用方法はないため、原則に従って食品向け使用量の80%が摂取されるものとして計算を行うと下表のような結果となる。

食品添加物名	純食品向け使用 査定量 (t)	人摂取量 (t)	1人一日摂取量 mg/人/日
ピロリン酸 Ca	80	64	1.38
リン酸三 Ca	400	320	6.90
リン酸一水素 Ca	90	72	1.55
リン酸二水素 Ca	300	240	5.18

以上、平成7年及び平成10年の食品使用量を比較すると、炭酸カルシウムがやや増え、リン酸塩カルシウムはやゝ減少している。

国民栄養調査の結果からは慢性的なカルシウムの不足が言われているが、使用基準のない天然添加物のカルシウム剤が大きく伸びているものと考えられる

## 終わりに

無機カルシウム剤について、出荷報告値、純食品向け出荷量と純食品向け実使用量の年度対比表を表18-3に示し、無機のカルシウム剤からのカルシウム摂取量について、この章及び他章で扱った無機化合物のカルシウム剤の摂取量とそれらから算出したカルシウムとしての摂取量を表18-4に示す。

表18-3 出荷報告値、純食品向け出荷量と純食品向け実使用量の年度対比表

食品添加物名	平成10年(1998)				平成13年(2001)			
	報告値	純食品向け出荷 査定量 (t)	純食品向け実 使用量 (t)	会社数	報告値	純食品向け出荷 査定量 (t)	純食品向け実 使用量 (t)	会社数
塩化 Ca	2515	2380	2380	6	2372	2380	2380	5
水酸化 Ca	12802	12000	120	20	11288	120	120	20
炭酸 Ca	8938	4500	4500	15	6786	4500	4500	15
ピロリン酸二水素 Ca	62	130	130	1	78	80	80	2
硫酸 Ca	5040	6500	6500	7	3669	6500	6500	6
リン酸三 Ca	477	360	360	5	403	400	400	7
リン酸一水素 Ca	79	120	120	7	88	90	90	8
リン酸二水素 Ca	380	380	380	4	293	300	300	3

表18-4 無機カルシウム剤摂取量とカルシウムとしての摂取量

食品添加物名	純食品向け実使用量 (t)	添加物		カルシウムとして	
		人摂取量 (t)	1人一日摂取量 mg/人/日	人摂取量 (t)	1人一日摂取量 mg/人/日
塩化 Ca	2380	1904	41.07	519.1	11.20
水酸化 Ca	120	96	2.07	51.9	1.12
炭酸 Ca	4500	3152	68.00	1262.2	27.23
ピロリン酸 Ca	80	64	1.38	11.8	0.25
硫酸 Ca	6500	3400	73.35	791.5	17.06
リン酸三 Ca	400	320	6.90	61.0	1.32
リン酸一水素 Ca	90	72	1.55	21.2	0.46
リン酸二水素 Ca	300	240	5.18	38.2	0.82
合計				2756.9	59.46

# 第19章 無機化合物（リン酸化合物）

## 1. 緒言

リン酸化合物は、品質改良剤として変色防止、保水、結着力強化等その使用効果が多いため、多岐にわたる加工食品に添加されている。そのためリンは生物に不可欠な無機栄養物であるが、

リン/カルシウムのバランスから食品添加物としての摂取量が注目されることが多い。

多方面に使用される品質改良剤として、ピロリン酸、ポリリン酸、メタリン酸、リン酸のそれぞれのナトリウム或いはカリウム塩がある。

実際に食品へ使用される場合は、リン酸化合物の個々の特徴を生かして、使用目的に沿った配合剤の形で添加されることが多い。

最も多く使用されているのは、メタ、ポリの縮合リン酸塩で、メタリン酸塩は環状の、ポリリン酸塩は鎖状の化学構造をもっているといわれている。

これらのピロ、ポリ、メタリン酸塩は、品質改良剤としてのリン酸塩の主体を占めている。縮合リン酸塩の共通の特徴として、蛋白や高分子を可溶化して、保水性、水和性を増し、水の浸透をよくすることで食品を柔軟にし、表面をなめらかにし、結着力を強めたり、伸展性をよくしたりする作用がある。

また、金属イオン封鎖作用によりV、Cの酸化防止、着色料の退色・変色防止、金属臭・味の除去、結晶の析出防止の効果を発揮する。

生産は、リン鉱石肥料メーカー及びリン酸メーカーが各種リン酸化合物を一貫生産するか、又はリン酸をリン酸塩メーカーに供給しそこで各種化合物が製造され、これを食品添加物メーカーが購入し配合製剤として販売しているのが通例である。

また、平成13年度の今回調査より結晶水が付加しているリン酸塩4種類、ピロリン酸4ナトリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸2水素ナトリウム、リン酸3ナトリウムが無水物に換算して報告されることとなった。

従って19品目が16品目になったが、本報告は平成10年度、13年度各々の調査報告を併記し、考察の部分で、平成10年度報告の結晶水付加物4品目を無水物に換算して消長を比較した。

## 2. 調査結果

品質改良剤としてのリン酸塩15品目（平成10年は19品目）について、純食品向け出荷報告値を表19-1に示す。

表 19 - 1 荷報告値一覧表

食品添加物名	平成 10 年 (1998)		平成 13 年 (2001)	
	純食品向け 出荷量 (t)	会社数	純食品向け 出荷量 (t)	会社数
ピロリン酸四カリウム	556	3	18	3
ピロリン酸二水素二ナトリウム	661	5	276	2
ピロリン酸四ナトリウム (結晶)	133	5	—	—
ピロリン酸四ナトリウム (無水)	823	4	530	6
ポリリン酸カリウム	5	2	45	1
ポリリン酸ナトリウム	2046	5	3526	6
メタリン酸カリウム	5	2	55	3
メタリン酸ナトリウム	1937	5	1870	6
リン酸三カリウム	153	3	116	3
リン酸水素二アンモニウム	93	3	236	3
リン酸二水素アンモニウム	16	4	132	3
リン酸水素二カリウム	1050	4	900	6
リン酸二水素カリウム	842	5	504	6
リン酸水素二ナトリウム (結晶)	353	9	—	—
リン酸水素二ナトリウム (無水)	447	4	1065	10
リン酸二水素トリウム (結晶)	209	7	—	—
リン酸二水素トリウム (無水)	150	4	401	10
リン酸三トリウム (結晶)	186	5	—	—
リン酸三トリウム (無水)	166	1	785	10

前々回の調査からヨーロッパから食品添加物として輸入され、明らかに食品に使用されている リン酸塩も加えた。

### 3. 品目別考察

#### 3-1. ピロリン酸四カリウム

かんすいの原料、食肉類の結着剤、膨張剤、乳化剤の用途に使用される添加物である。単独使用よりも、他の縮合リン酸塩と併用されることが多い。

他に食品用缶の洗浄剤の用途もある。

本品は吸湿性があり、ナトリウム塩に比べ使用量が少ない。

純食品向け出荷報告値は 556 t から 18 t に大幅に減少している。

大手 2 社の調査漏れがあり食品への使用実態に変化がみられないため、純食品向け使用量は前回と同様 150t と査定する。

#### 3-2. ピロリン酸二水素二ナトリウム

本品は、水産加工品及び食肉製品には pH を低下させるために使用される。

マグロ、カツオ油漬にはストラバイトの防止のために、馬鈴薯加工品には黒変防止のために使用されている。

また、ベーキングパウダーの成分として、重炭酸ナトリウム等と併用し持続的に炭酸ガスを発生させる目的で使用される。

純食品向け出荷報告値は 661 t より 271 t に減少している。

前回の得られた輸入の報告がなく、国内大手の調査漏れもあり、前回同様 600 t と査定する。

### 3-3 ピロリン酸四ナトリウム（無水）

ピロリン酸四ナトリウム（結晶）は 10 水塩であり、今回の報告より無水物に換算して報告されている。

縮合リン酸塩共通の性質の他、水溶液がアルカリ性のため解膠性、乳化性がある。

使用事例によれば、食肉製品、水産練製品、冷凍調理食品、乳製品に主たる用途がある。

前回の調査結果無水換算約 900 t より減少し、530 t となっているが使用実態を考慮し、前回と同様 900 t と査定する。

### 3-4 ポリリン酸カリウム

縮合リン酸塩の共通の性質を有する。主として食肉製品、冷凍調理食品に使用されるが、使用量はポリリン酸ナトリウムに比べかなり少ない。食肉製品に使用される場合は、ナトリウム塩よりも乳化力は強いといわれている。

純食品向け出荷報告値は前回 5 t、今回は 45 t と増加している。

使用実態を勘案し純食品向け使用量を 20 t と査定する。

### 3-5 ポリリン酸ナトリウム

加工食品全般にわたり広く使用されているが、他の縮合リン酸塩と製剤のかたちで使用されることが多い。

前調査の食品使用事例によると食肉製品（全体量に対し 42.8%）、水産加工品（29.3%）、冷凍調理食品（1.8%）、乳製品（17.8%）、中華麺（11.6%）に使用されている。

純食品向け出荷量は、2046 t から 3526 t と増加している。業界紙報道値によれば、食品向けへの出荷量は 1800 t であり、より実態に近いと思われる。

食品向けの使用量を 1800 t と査定する。

### 3-6 メタリン酸カリウム

メタリン酸カリウムは水にほとんど溶けず、ナトリウムイオンが存在するとイオン交換し高分子としての性質を発現し粘性がでる。主にソーセージ、蒲鉾などの練製品に使用される。

前回 5 t の純食品向け出荷報告値であったが、今回は 55 t と増加している。

使用実態を考慮し、純食品向け使用量を 20 t と査定する。

### 3-7 メタリン酸ナトリウム

本品は、他の縮合リン酸塩に比べ最も広範囲に使用されており、単独よりも配合製剤のかたちで用いられることが多い。

乳製品(全体量に対し44.9%)、中華麺(18.4%)、食肉製品(14.9%)、水産加工品(4.8%)に使用されている。また、酸性メタリン酸ナトリウムは佃煮、漬物等に使用されている。

純食品向け報告値は1870tで、前回調査の1937tより約1割減少している。

食品向け使用量は、1000tと査定する。

### 3-8 リン酸三カリウム リン酸水素二カリウム リン酸二水素カリウム

リン酸三カリウムは炭酸飲料、菓子製品、ハム・ソーセージの結着剤、チーズの乳化剤、かんすい原料、リン酸水素二カリウムは炭酸飲料、菓子製品、かんすい原料、乳飲料、タルクの脱鉄剤、リン酸二水素カリウムはアルコール飲料、ハム・ソーセージの結着剤、膨張剤としてスポンジ菓子製品、チーズの乳化剤、かんすい原料として使用されている。

また、醗酵助剤としても使用される。

純食品向け出荷報告値は、リン酸三カリウムについては前回調査の153tから116tへ、リン酸水素二カリウムは1050tから900tへ、リン酸二水素カリウムは842tから504tへと変動している。

純食品向け使用量をリン酸三カリウム160t、リン酸水素二カリウム750t、リン酸二水素カリウム840tと査定する。業界紙報道によればリン酸カリウムとして1990tとありほぼ一致する。

### 3-9 リン酸水素2アンモニウム リン酸2水素アンモニウム

リン酸水素二アンモニウムについては93tから236tへ、リン酸二水素アンモニウムは16tから132tへと増加している。食品使用量は前回調査と同じく各々15tと推定する。

### 3-10 リン酸水素二ナトリウム

リン酸水素二ナトリウム(結晶)は、12水塩で主として分散、乳化安定剤としてコーヒー飲料や乳飲料等の飲料関係に、リン酸水素二ナトリウム(無水)は、主としてかんすい原料、チーズ等に使用されている。醗酵助剤として使用される量も多い。

前回は無水換算で580tの査定値を得たが、今回は1065tの報告が得られた。使用実態を考慮し、600tと査定する。

### 3-11 リン酸二水素ナトリウム

リン酸二水素ナトリウム(結晶)は、2水塩で醗酵培地用、pH調整用、洗浄用に使用され、直接食品への添加例は少ない。今回は無水と合算して報告されているリン酸二水素ナトリウム(無水)は、即席中華麺への使用が多く、菓子製品、チーズの乳化剤として乳製品にも使用される。

さらに醗酵培地用、pH調整用にも使用されている。

純食品向けの前回出荷報告値(無水換算)約300tから401tへと増加している。

加工食品への、使用実態を考慮すると、前回と変わらず食品への使用量を200tと査定する。

### 3-12 リン酸三ナトリウム

リン酸三ナトリウム（結晶）は、ビスケット、チョコレート等の菓子製品に主として使用されている。

リン酸三ナトリウム（無水）は、蒲鉾、竹輪その他の魚肉練り製品、中華麺、チーズ等に使用されている。砂糖の精製、 $\alpha$ -デンプンの製造にも使用され、その他用途としては、食品用瓶、缶の洗浄剤用がある。

純食品向け出荷報告値は、前回無水換算で 250 t であったが、今回 785 t に急増している。食品への使用量を 300 t と査定する。

尚、民間調査によればリン酸ナトリウムの需要量を約 1800 t としており、今回査定したオルソ塩のナトリウム塩の合計 1100 t より多いが、民間調査は食品以外への使用を考慮していないと思われる。

## 4. まとめ

### 4-1 リン酸化合物の食品使用量の対比（表 19-2）

表 19-2 食品使用量の比較（1）（単位：t）

食品添加物名	平成 10 年 (1998)	平成 13 年 (2001)	
	食品使用量 (査定値)	食品向出荷報告値	食品使用量 (査定値)
ピロリン酸四カリウム	150	556	150
ピロリン酸二水素二ナトリウム	600	276	600
ピロリン酸四ナトリウム（無水）	924	530	900
ポリリン酸カリウム	20	45	20
ポリリン酸ナトリウム	2300	3526	1800
メタリン酸カリウム	20	55	20
メタリン酸ナトリウム	1200	1870	1000
リン酸三カリウム	160	116	160
リン酸水素二アンモニウム	15	236	15
リン酸二水素アンモニウム	15	132	15
リン酸水素二カリウム	750	900	750
リン酸二水素カリウム	840	504	840
リン酸水素二ナトリウム（無水）	580	1065	600
リン酸二水素ナトリウム（無水）	206	401	200
リン酸三ナトリウム（無水）	206	785	300

食品使用量を平成 10 年と平成 13 年を無水換算で比較すると、7986 t から 7370 t へわずかに減少している。

### 4-2 食品からの 1 日摂取量（平成 13 年度）

食品への平成 13 年度査定量の 80% を摂取量として 1 日摂取量を算定し、リン摂取量として換算して JECFA ADI mg/50kg/day の許容摂取量との考察を行なった。

表19-3 1人一日摂取量

食品添加物名	純食品向け 査定量 (t)	人摂取 量(t)× 0.9	人一日摂取 量 mg/日・人	リ含有率 (%)	リ摂取量 (mg/日・ 人)
ピロリン酸四カリウム	150	120	2.59	12.8	0.33
ピロリン酸二水素二ナトリウム	600	480	10.37	27.9	2.83
ピロリン酸四ナトリウム(無水)	900	720	15.55	23.3	3.62
ポリリン酸カリウム	20	16	0.35	26.0	0.09
ポリリン酸ナトリウム	1800	1440	31.10	26.0	8.09
メタリン酸カリウム	20	16	0.35	30.0	0.11
メタリン酸ナトリウム	1000	800	17.28	30.0	5.18
リン酸三カリウム	160	128	2.76	11.2	0.31
リン酸水素二アンモニウム	15	12	0.26	26.9	0.07
リン酸二水素アンモニウム	15	12	0.26	23.5	0.06
リン酸水素二カリウム	750	600	12.96	17.8	2.31
リン酸二水素カリウム	840	672	14.52	22.8	3.31
リン酸水素二ナトリウム(無水)	600	480	10.37	21.8	2.26
リン酸二水素ナトリウム(無水)	200	160	3.46	25.8	0.89
リン酸三ナトリウム(無水)	300	240	5.18	18.9	0.98
合計	7370	5896	127.36	—	30.44

人の1日の摂取量(ADI)は70mg/日・人、kgであり体重50kgの成人で3500mgに相当する。リン酸塩類、15種類の1日摂取量30.44mgは0.87%に相当する。

尚、第18章無機化合物(カルシウム剤)中のリン酸カルシウム類、4種、第20章の無機化合物(酸アルカリ)中のリン酸、第22章ピロリン酸第2鉄の各々の査定量からリン摂取量を求め表19-4に表した。

表19-4 他章より引用した1人1日摂取量

食品添加物名	純食品向け 査定量(t)	人摂取 量(t)× 0.9	人1日摂取 量 mg/日・人	リ含有率 (%)	リ摂取量 (mg/日・ 人)
リン酸二水素カルシウム	300	240	5.18	24.6	1.27
リン酸一水素カルシウム	90	72	1.55	16.8	0.26
リン酸三カルシウム	400	320	6.90	10.0	0.69
ピロリン酸二水素カルシウム	80	64	1.38	28.7	0.40
ピロリン酸第2鉄	45.8	36.6	0.8	8.3	0.07
リン酸(無水換算)	650	520	11.23	31.6	3.55
合計	915.8	732.6	27.04	—	6.24

表19-3より求めた値30.44mgと表19-4より求めた6.24mgを加えると36.68mgとなり前回調査時の41.69mgの88%に相当し、やや減少している。

また、体重 50kg の成人の ADI を基にその比較を求めると 1.19% に相当する。