

マーケットバスケット方式によるBHT, BHA, 没食子酸プロピルの摂取量調査*

古謝あゆ子・玉那覇康二

Study of Daily Intakes of BHT, BHA, Propyl Gallate by Market Basket Method.

Ayuko KOJA and Koji TAMANAHA

Abstract : The daily intakes of three artificial antioxidants, butylated hydroxytoluene(BHT),butylated hydroxyanisole(BHA) and propyl gallate, were studied as a part of the collaborated studies on the Japanese daily intake of food additives with National Institute of Health Sciences and six local public health institutes. These daily intakes were estimated by two methods, based on analysis of market basket samples and based on analysis of individual samples which labeled as these antioxidants contained. The daily intakes of BHA and BHT estimated by the analysis of market basket samples (BHT:0.051mg/person, BHA:0.058mg/person) were higher than those of individual samples (BHT:0.001mg/person, BHA:0.002mg/person). The results about BHT suggest some ingredients of foods containing BHT or elution BHT from containers to foods. The results about BHA suggest that unlabeled foods were in one of market basket samples. The daily intake of propyl gallate was not detected from market basket samples, and individual sample did not exist.

Key words : 食品添加物 food additive, 酸化防止剤 antioxidant, BHT, BHA, 没食子酸プロピル propyl gallate, マーケットバスケット方式 market basket method, 一日摂取量 daily intake

I はじめに

マーケットバスケット方式による食品添加物の一日摂取量調査は厚生省食品化学課, 国立衛生試験所大阪支所が中心となって1981年から継続実施されており, 2000年から2年間の中断を経た後, 2002年度より, 厚生労働省食品保険部基準課の事業として国立医薬品食品研究所および6つの地方衛生研究所が参加して再開された。2004

年度は酸化防止剤・製造溶剤の一日摂取量調査を実施し, 沖縄県はジブチルヒドロキシトルエン (略名: BHT), ブチルヒドロキシアニソール (略名: BHA), 没食子酸プロピルを担当することとなった (図1)。その概要について報告する。

II 調査方法

1. 参加研究機関

国立医薬品食品衛生研究所, 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, 北九州市環境科学研究所, 沖縄県衛生環境研究所

2. 試料の調製

調査を行う食品の種類および量は, 平成14年版食品産業統計年表, 平成12年度国民栄養調査結果に基づき, 既報¹⁾に準じて分別, 収集した。使用した製品の総数は343, 食品数は147で, これを7つの食品群に分類した (表1)。各群の食品は国立医薬品食品衛生研究所を除く地方衛生

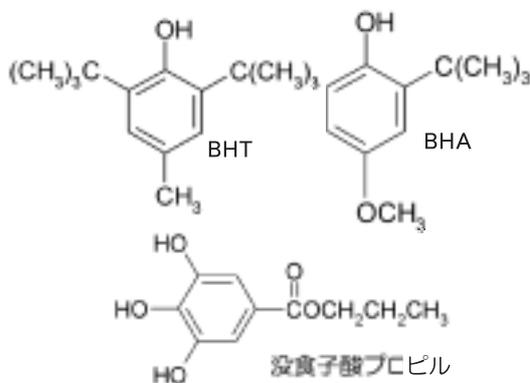


図1 BHT,BHA,没食子酸プロピルの構造式

※:本研究は厚生労働省医薬食品局食品安全部 基準審査課の事業として実施した。

研究所6機関が地元で購入し、それぞれの食品の規定量を採取し、1群以外は同量の水を加えて均一化し、各機関に冷凍で搬送した。試料購入の際、表示にBHT, BHA, 没食子酸プロピルの記載があるものについては、個別に分析を行った。

表1 食品群の分類及び一日喫食量

群番号	食品群名	食品数	品目数	一日喫食量
1群	調味嗜好飲料	32	86	387.7
2群	穀類	28	50	118.1
3群	いも類・豆類・種実類	16	28	89.6
4群	魚介類・肉類	26	68	54.7
5群	油脂・乳類	13	37	77.1
6群	砂糖類・菓子類	11	37	43.4
7群	果実類・野菜類・海草類	21	37	30.6
合計		147	343	801.2

試料 5.0g (2~7群試料は希釈後)

+アセトニトリル・2-プロパノール・エタノール(2:1:1)混液50ml
 +無水硫酸ナトリウム10g
 -20℃の冷凍庫内で2時間以上冷却
 ガラス繊維ろ紙(whatman GMF-150 46mm)で素早く冷時吸引ろ過
 残渣をアセトニトリル・2-プロパノール・エタノール(2:1:1)混液5ml×3で洗浄
 減圧濃縮 (<1ml)
 +蒸留水10ml
 SepPak Vac C18 500mg(waters) に負荷 (あらかじめアセトニトリル20ml、蒸留水10mlで洗浄)
 蒸留水10mlでカートリッジを洗浄
 0.5%酢酸含有30%アセトニトリル9mlで容器を洗浄しながら溶出

アセトニトリル9mlで容器を洗浄しながら溶出
 アセトニトリルで正確に10mlとする

0.5%酢酸含有30%アセトニトリルで正確に10mlとする

BHT・BHA溶出液
 GC/MS分析

没食子酸プロピル溶出液
 HPLC分析

図2 BHT、BHA、没食子酸プロピル分析法

3. 試薬

標準品は食品分析用(関東化学)を、C18カートリッジカラムはSep-Pak Vac C18(waters)を、HPLCの移動相には高速液体クロマトグラフ用を、その他の試薬類は特級を使用した。ただし、アセトニトリルについては、特級試薬に極微量のBHTの混入が見られたため、残留農薬用(300倍濃縮品)を使用した。

4. 分析方法

BHT, BHA, 没食子酸プロピルの分析は、第2版食品中の食品添加物分析法(2000)²⁾記載の公定法においてすべてHPLCで行うことになっているが、公定法での検出限界値はいずれも5μg/gと記載されており、過去のBHT, BHAの摂取量調査の検出限界値0.05μg/gを大きく上回る。そこで、カートリッジカラム精製により没食子酸プロピルと他の酸化防止剤を分離し、前者をHPLC/DADで、後者をGC/MSで分析した。また、BHTは、分析に用いた試薬及びカートリッジカラムより微量の混入、溶出が見られたため、ブランク試験を行い、その結果を検出値から差し引いて含有量を算出した。分析方法のフローシートを図2に、HPLCの測定条件を表1に、GC/MSの測定条件を表2に、標準品のクロマトグラムを図3に示した。

表2 HPLC 測定条件

機種: Agilent 1100 series DAD G1315A
 カラム: Inertsil ODS-2 (5μm, φ4.6×150mm)
 移動層: A液・B液混液 (3:7)
 A液 アセトニトリル・メタノール混液 (1:1)
 B液 5%酢酸
 流速: 1.0ml/分 温度: 40℃
 測定波長: 280nm 注入量: 20μl

表3 GC/MS 測定条件

機種: Agilent 6980/MS 5972
 カラム: HP-5MS (30m×0.25mm 膜厚0.25μm)
 注入口温度: 250℃ 検出器温度: 280℃
 カラム温度: 100℃-25℃/分-250℃ (15分)
 キャリアガス: He 0.9ml/分
 試料注入法: パルスドスプリットレス
 注入量: 2μl
 モード: SIM
 (BHA m/z=165,180,137 BHT m/z=205,206,220)

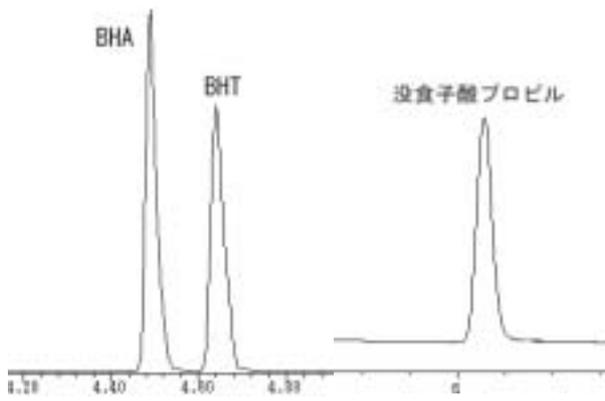


図3 標準品のクロマトグラム

Ⅲ 結果および考察

1. 添加回収試験及び検出限界値

各食品群に BHT, BHA の濃度が 2ppm, 没食子酸プロピルの濃度が 20ppm (1 群はそれぞれ 1ppm, 10ppm) になるように標準品を添加し、回収実験を行った。結果は表 4 に示したとおり、BHT で 73.6~87.2%, BHA で 88.8~99.3%, 没食子酸プロピルで 74.4~93.6% とほぼ良好であった。

また、本法による検出限界を日本工業規格 (JIS) 高速液体クロマトグラフィー通則に従い、標準溶液の繰り返し注入により求めたところ、BHT で 0.0027 $\mu\text{g/g}$, BHA で 0.0083 $\mu\text{g/g}$, 没食子酸プロピルで 0.44 $\mu\text{g/g}$ となった (1 群はその 1/2 の濃度)。

2. マーケットバスケット試料測定結果

マーケットバスケット試料における BHT, BHA, 没食子酸プロピルの機関別・群別含有量をそれぞれ表 5~表 7 に、一日摂取量を表 8~表 10 に示した。BHT はすべての食品群から検出され、BHA は札幌と東京の 4 群のみから検出された。没食子酸プロピルはいずれの食品群からも検出されなかった。この試験結果から計算した一日総摂取量の平均値は、BHT が 0.051mg, BHA が 0.058mg, 没食子酸プロピルが 0mg となった。

3. 個別試料測定結果

BHT の表示があった個別食品 2 検体と、BHA の表示のあった個別食品 2 検体の分析結果を表 11 に、個別食品分析結果から計算上求められる機関別・群別含有量および一日摂取量を表 12~表 17 に示した。個別食品から算出した一日摂取量は、BHT が 0.001mg, BHA が 0.002mg となった。没食子酸プロピルの表示のある食品はなかった。

4. 結果比較

マーケットバスケット試料、個別試料、双方から求めた一日摂取量を比較すると、BHT は表示のある個別食品が二つしかなかったにもかかわらず、すべてのマーケットバスケット試料から検出され、その一日摂取量はマーケットバスケット試料から求めたものが個別食品から求めたものを上回った。BHT は天然には存在しないため、これは容器包装等からの溶出か、加工に用いた食用油等

表 4 添加回収率 (n=3)

単位: %

	第 1 群 調味嗜好飲料	第 2 群 穀類	第 3 群 いも・豆・種実類	第 4 群 魚介類肉類	第 5 群 油脂類乳類	第 6 群 砂糖類菓子類	第 7 群 果実・野菜・海藻類	平均
BHT	82.7	83.9	77.9	84.4	83.1	73.6	87.2	81.8
BHA	99.3	94.1	88.8	96.6	91.6	90.8	97.2	94.1
没食子酸プロピル	93.6	79.1	85.9	74.4	88.2	86.6	92.0	85.7

表 5 各機関別・群別 BHT 含有量

単位: $\mu\text{g/g}$

	第 1 群 調味嗜好飲料	第 2 群 穀類	第 3 群 いも・豆・種実類	第 4 群 魚介類肉類	第 5 群 油脂類乳類	第 6 群 砂糖類菓子類	第 7 群 果実・野菜・海藻類	総含有量
札幌	0.032	0.061	0.080	0.036	0.044	0.004	0.031	0.288
仙台	0.037	0.062	0.103	0.153	0.088	0.041	0.154	0.640
東京	0.020	0.036	0.128	0.361	0.064	0.046	0.082	0.736
香川	0.032	0.061	0.065	0.031	0.065	0.117	0.060	0.430
北九州	0.028	0.057	0.077	0.114	0.095	0.077	0.101	0.549
沖縄	0.023	0.035	0.106	0.117	0.115	1.024	0.096	1.514
平均値	0.029	0.052	0.093	0.135	0.078	0.218	0.087	0.693

表6 各機関別・群別BHA含有量

単位：μg/g

		第1群 調味嗜好飲料	第2群 穀類	第3群 いも・豆・種実類	第4群 魚介類肉類	第5群 油脂類乳類	第6群 砂糖類菓子類	第7群 果実・野菜・海藻類	総含有量
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.403	0.000	0.000	0.000	0.403
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	5.984	0.000	0.000	0.000	5.984
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北	九州	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值		0.000	0.000	0.000	1.065	0.000	0.000	0.000	1.065

表7 各機関別・群別没食子酸プロピル含有量

単位：μg/g

		第1群 調味嗜好飲料	第2群 穀類	第3群 いも・豆・種実類	第4群 魚介類肉類	第5群 油脂類乳類	第6群 砂糖類菓子類	第7群 果実・野菜・海藻類	総含有量
札	幌	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
仙	台	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
東	京	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
香	川	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
北	九州	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
沖	縄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
平均值		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表8 各機関別・群別BHT一日総摂取量

単位：mg

		第1群 調味嗜好飲料	第2群 穀類	第3群 いも・豆・種実類	第4群 魚介類肉類	第5群 油脂類乳類	第6群 砂糖類菓子類	第7群 果実・野菜・海藻類	総含有量
札	幌	0.012	0.007	0.007	0.002	0.003	0.000	0.001	0.033
仙	台	0.014	0.007	0.009	0.008	0.007	0.002	0.005	0.053
東	京	0.008	0.004	0.011	0.020	0.005	0.002	0.003	0.053
香	川	0.012	0.007	0.006	0.002	0.005	0.005	0.002	0.039
北	九州	0.011	0.007	0.007	0.006	0.007	0.003	0.003	0.045
沖	縄	0.009	0.004	0.009	0.006	0.009	0.044	0.003	0.085
平均值		0.011	0.006	0.008	0.007	0.006	0.009	0.003	0.051

表9 各機関別・群別BHA一日総摂取量

単位：mg

		第1群 調味嗜好飲料	第2群 穀類	第3群 いも・豆・種実類	第4群 魚介類肉類	第5群 油脂類乳類	第6群 砂糖類菓子類	第7群 果実・野菜・海藻類	総含有量
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000	0.000	0.022
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	0.329	0.000	0.000	0.000	0.329
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北	九州	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均值		0.000	0.000	0.000	0.058	0.000	0.000	0.000	0.058

表10 各機関別・群別没食子酸プロピル一日総摂取量

単位：mg

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海草類	
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北	九州	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均値		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

表11 BHT, BHA の表示のあった食品の分析結果

機関名	食品群	食品	製品名	添加物名	定量値 (単位 $\mu\text{g/g}$)
仙 台	2	冷凍食品 (ピザ)	ピザスライス ペパロニ	BHT	0.88
沖 縄	6	チューインガム	リグレイ スペアミント	BHT	29.60
札 幌	4	煮干し	かえり煮干し	BHA	0.02
札 幌	4	煮干し	煮干	BHA	22.07

表12 個別食品測定値から算出した各機関別・群別BHT含有量

単位： $\mu\text{g/g}$

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海草類	
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
仙	台	0.000	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
東	京	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北	九州	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.205	0.000	0.205
平均値		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.034	0.000	0.034

表13 個別食品測定値から算出した各機関別・群別BHA含有量

単位： $\mu\text{g/g}$

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海草類	
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.255	0.000	0.000	0.000	0.255
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北	九州	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均値		0.000	0.000	0.000	0.042	0.000	0.000	0.000	0.042

表14 個別食品測定値から算出した各機関別・群別没食子酸プロピル含有量 単位：μg/g

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海藻類	
札	幌	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
仙	台	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
東	京	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
香	川	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
北九州		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
沖	縄	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
平均値		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表15 個別食品測定値から算出した各機関別・群別BHT一日総摂取量 単位：mg

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海藻類	
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北九州		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009	0.000	0.009
平均値		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001

表16 個別食品測定値から算出した各機関別・群別BHA一日総摂取量 単位：mg

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海藻類	
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.014	0.000	0.000	0.000	0.014
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北九州		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均値		0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.002

表17 個別食品測定値から算出した各機関別・群別没食子酸プロピル一日総摂取量 単位：mg

		第1群	第2群	第3群	第4群	第5群	第6群	第7群	総含有量
		調味嗜好飲料	穀類	いも・豆・種実類	魚介類肉類	油脂類乳類	砂糖類菓子類	果実・野菜・海藻類	
札	幌	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
仙	台	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
東	京	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
香	川	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
北九州		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
沖	縄	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
平均値		0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

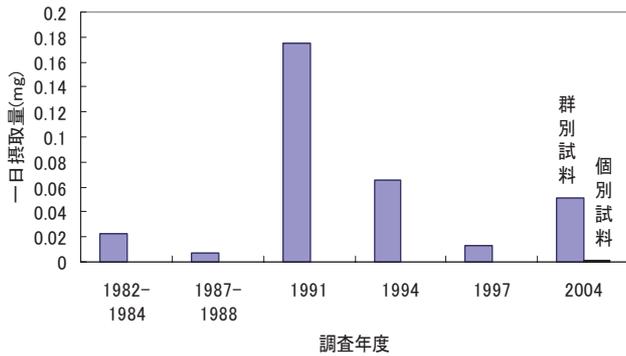


図4 BHT一日摂取量の年次変化

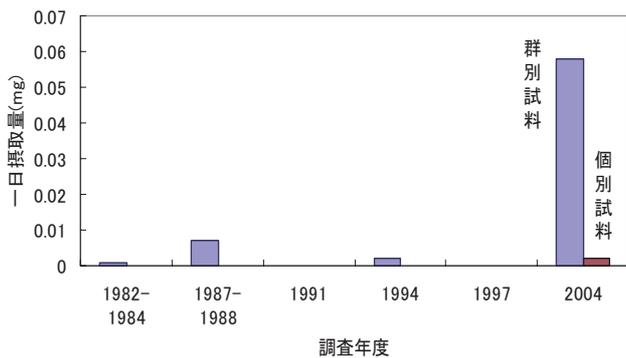


図5 BHA一日摂取量の年次変化

の原材料中に含まれていたのではないと思われる。また、BHAの食品群別試料から求めた一日摂取量は0.058mgとなり、個別食品から求めた一日摂取量0.002mgを大きく上回った。これは、BHAの表示のある個別食品が札幌4群のみであったにもかかわらず、東京4群の混合試料から5.98 μg/gのBHAが検出されたためであり、表示違反の食品が混入していた可能性が考えられる。

(5) 摂取量の推移

BHT, BHAの摂取量の推移³⁾を図4, 図5に示す。BHTについて、今回の試験結果と比較すると、食品群別試料から求めた値は1994年の結果に近い値となり、個別食品から求めた値は、これまでで最も低い値となった。また、BHAについては、個別食品から求めた値は、これまでの結果に類似した値になったが、食品群別試料から求めた値は、東京4群の影響で、これまでの一日摂取量を大きく上回った。仮に東京4群の含有値を含めずに計算を行うと、一日摂取量は0.004mgとなり、これまでの結果に近い値となる。

(6) ADIとの比較

BHTのADI³⁾は0.3mg/kg体重/dayであり、成人50kgに対する一日許容量は15mgであるが、本調査で求めたBHT一日摂取量は、食品群別試料から求めた値で0.34%、個別食品から求めた値で0.01%となった。また、BHAのADI³⁾は0.5mg/kg体重/dayであり、成人50kgに対する一日許容量は25mgであるが、本調査で求めたBHA一日摂取量は、食品群別試料から求めた値で0.23%、個別食品から求めた値で0.01%となった。以上のことから、今回求めた一日摂取量はいずれも安全性上問題のない値であると思われる。

<謝辞>

食品の購入および、サンプルの調製に御協力頂きました大城直雅氏、照屋菜津子氏、玉城民雄氏、安里周子氏、与儀健太郎氏に心より感謝いたします。

IV まとめ

1. マーケットバスケット試料において、BHTは全ての食品群から、BHAは4群のみから検出され、一日総摂取量は、それぞれ0.051mg, 0.058mgであった。没食子酸プロピルはいずれの食品群からも検出されなかった。
2. 個別食品から求めた一日総摂取量はBHTが0.001mg, BHAが0.002mgであり、いずれもマーケットバスケット試料から計算した値を大幅に下回った。BHTは包装等からの溶出あるいは原材料中に含まれていたものが原因と考えられ、BHAは違反食品が混入したためと考えられる。

V 参考文献

- 1) 玉那覇康二・大城直雅 (2003) マーケットバスケット方式によるグリチルリチン酸の摂取量調査。沖縄県衛生環境研究所報, 37: 89-93.
- 2) 厚生労働省監修 (2003) BHT. 食品衛生検査指針食品添加物編, pp647-653.
- 3) 食品添加物学会編 (2001) 各論I マーケットバスケット調査対象食品添加物の摂取量。あなたが食べている食品添加物, 食品添加物協会, pp12-58.