

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 —2013年度—*

仲間幸俊・古謝あゆ子・國仲奈津子・真保栄陽子**

Studies on Daily Intake of BHT, BHA and Propyl Gallate by Market Basket Method (FY 2013)*

Yukitoshi NAKAMA, Ayuko KOJA, Natsuko KUNINAKA and Yoko MAHOE**

要旨: 国立医薬品食品衛生研究所及び6つの地方衛生研究所の共同研究「食品添加物の一日摂取量調査」の一環として、酸化防止剤ジブチルヒドロキシトルエン(BHT), ブチルヒドロキシアニソール(BHA), 没食子酸プロピルの調査を行った。マーケットバスケット試料を調査した結果、BHTの一日摂取量は0.0074 mg/人となった。BHA, 没食子酸プロピルは全ての試料で定量限界以下となった。

Abstract: Daily intakes of artificial antioxidants, butylated hydroxytoluene (BHT), butylated hydroxyanisole (BHA) and propyl gallate were studied as a part of the collaborative research, studies of daily intake of food additives with National Institute of Health Sciences and six local public health institutes in fiscal year 2013. The market basket samples were analyzed. The concentrations of BHA and propyl gallate of all samples were lower than quantification limits. The daily intake of BHT was estimated as 0.0074 mg/person.

Key words: 食品添加物 food additive, 酸化防止剤 antioxidant, ジブチルヒドロキシトルエン butylated hydroxytoluene, ブチルヒドロキシアニソール butylated hydroxyanisole, 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年度から継続実施されており、2000年度から2年間の中断を経た後、2002年度より、厚生労働省食品保健部基準課の事業として国立医薬品食品衛生研究所（国立衛研）及び6つの地方衛生研究所が参加して再開された。2006年度に食品リストが改められ特定保健食品が追加されたが、2010年度に廃止され、現行の食品リストになった。2013年度は国立衛研と6つの地方衛生研究所が参加して行われた。

2013年度は酸化防止剤、防かび剤、品質保持剤の一日摂取量調査を実施し、沖縄県は酸化防止剤であるジブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、没食子酸プロピルを担当した。

BHTは酸化防止剤としてプラスチック等に含まれており、これまでの調査で試験に用いるプラスチック製品からの溶出と、濃縮段階での揮発による散逸が指摘されて

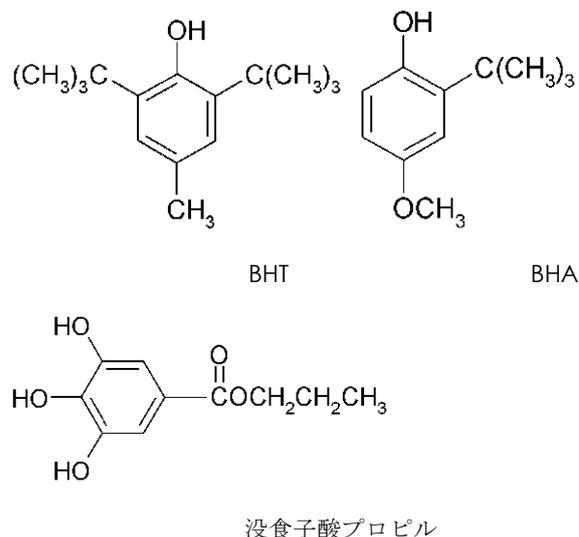


図1. BHT, BHA, 没食子酸プロピルの構造式.

いたが^{1,2)}、当研究所において試験法が見直され既報に報告されている³⁾。これらをもとにBHT, BHA, 没食子酸プロピルの一日摂取量を求めたので報告する。

*本研究は厚生労働省医薬局食品保健部食品添加物一日摂取量調査費によって実施した。

**現所属：沖縄県子ども生活福祉部宮古福祉保健所

II 方法

1. 参加機関

国立衛研, 札幌市衛生研究所, 仙台市衛生研究所, 千葉県衛生研究所, 香川県環境保健研究センター, 長崎市保健環境試験所, 沖縄県衛生環境研究所

2. 試料

食品群別試料の調製は, 独立行政法人国立健康・栄養研究所のデータに基づき国立医薬品食品衛生研究所が作成した食品分別リストを元に行った。使用した食品数は189, 製品の総数は286で, これを表1に示した7つの食品群に分類した。各群の食品は千葉県衛生研究所を除く6機関が地元で購入, それぞれの食品の規定量を採取して1群はそのまま, 2-7群は同量の水を加えて, ミキサーで食品群ごとに混合均一化した後, プラスチック容器に小分けし, -20℃で保存した。また, 試料購入の際, 表示に調査対象項目がある製品については, 混合用試料とは別に購入して個別試料とし, それぞれ担当機関に送付した。なお, 個別試料の中に, BHT, BHA, 没食子酸プロピルの表示がある製品はなかった。

3. 試薬

標準品として, 関東化学(株)製のBHT標準品, BHA標準品, 没食子酸プロピル標準品を用いた。C18カート

リッジカラムはWaters製SepPak Vac 3 cc (500 mg)を用いた。試薬は既報³⁾に従い, アセトニトリル, メタノール, 蒸留水については高速液体クロマトグラフ用を, エタノール, 2-プロパノール, 無水硫酸ナトリウムについては残留農薬測定用を用いた。

4. 前処理

既報に従い前処理を行った。処理法を図2に示す。

表1. 食品群の分類とその数.

群番号	食品群	食品数	品目数
1 群	嗜好飲料	30	48
	調味料	11	15
2 群	穀類	27	40
3 群	いも類	7	13
	豆類	16	18
	種実類	5	5
4 群	魚介類	12	18
	肉類	4	8
	卵類	1	3
5 群	油脂類	9	11
	乳類	14	26
6 群	砂糖類	4	4
	菓子類	23	51
7 群	果実類	3	3
	野菜類	20	20
	海藻類	3	3
合計		189	286

混合試料 5.0 g

アセトニトリル・2-プロパノール・エタノール(2 : 1 : 1)混液(以下混合溶媒とする)50 mL
無水硫酸ナトリウム 10 g
ホモジナイズ(10分)

(2-6群)

-20℃の冷凍庫内で2時間以上冷却
ガラス繊維ろ紙(whatman GMF-150 46 mm)
で素早く冷時減圧ろ過
残渣を混合溶媒 5 mL × 3で洗浄
減圧濃縮(< 1 mLまで)
蒸留水 20 mL

(1, 7群)

ガラス繊維ろ紙(whatman GMF-150 46 mm)
で減圧ろ過
残渣を混合溶媒 5 mL × 3で洗浄
減圧濃縮(2-3 mLまで)
4 mLに定容
2 mL採取し, 蒸留水で25 mLに希釈

SepPak Vac C18 500 mg(waters) に負荷 (あらかじめアセトニトリル 20 mL, 蒸留水 10 mLで洗浄)

蒸留水 10 mLでカートリッジを洗浄
0.5%酢酸含有 30%アセトニトリル 9 mLで洗浄しながら溶出(画分1)
アセトニトリル 19 mLで容器を洗浄しながら溶出(画分2)

(画分1)

0.5%酢酸含有 30%アセトニトリルで
正確に 10 mLとする

没食子酸プロピル溶出液

HPLC 分析

(画分2)

アセトニトリルで正確に 20 mLとする

BHA・BHT 溶出液

GC/MS 分析

図2. BHT, BHA, 没食子酸プロピルの試験液調製法.

5. 測定条件

定量は、没食子酸プロピルについては HPLC/DAD (ダイオードアレイ検出器) を、BHT 及び BHA については GC/MS を用いた。HPLC、GC/MS の分析条件を表 2 及び表 3 に、標準液のクロマトグラムを図 3 に示した。

表 2. HPLC 測定条件.

装置	: Agilent 1100 series DAD G1315B
カラム	: Inertsil ODS-2 (5 µm, φ4.6×150 mm)
移動相	: A 液 アセトニトリル・メタノール混液(1:1) B 液 5%酢酸, A 液・B 液混液(3:7)
流速	: 1.0 mL/分 温度: 40 °C
測定波長	: 280 nm, 310 nm
注入量	: 20 µL

表 3. GC/MS 測定条件.

装置	: Agilent 7890B GC / 5977MSD
カラム	: HP-5MS(30 m×0.25 mm 膜厚 0.25 µm)
注入口温度	: 250 °C, 検出器温度 : 250 °C
カラム温度	: 100 °C-25 °C/分-250 °C(15 分)
キャリアガス	: He 0.9 mL/分
試料注入法	: パルスドスプリットレス
注入量	: 2 µL
モード	: SIM
定量イオン	m/z 165(BHA), m/z 205(BHT)
確認イオン	m/z 180, 137 (BHA), m/z 210, 206(BHT)

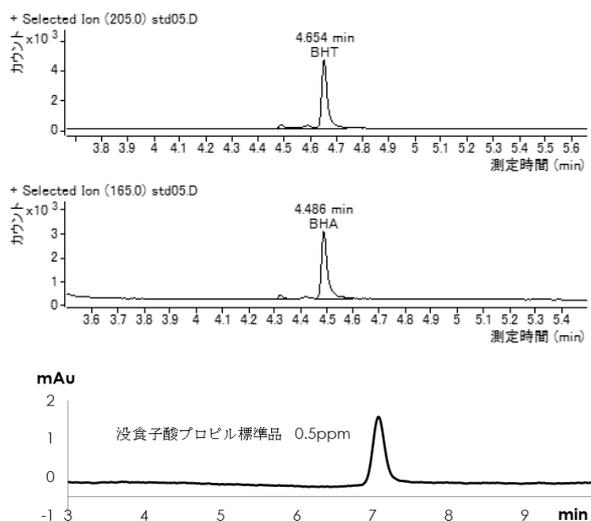


図 3. BHT, BHA 標準品(0.05 µg/mL)の GC/MS クロマトグラム(上, 中)及び没食子酸プロピル標準品(0.5 µg/mL)の HPLC/DAD クロマトグラム(下).

6. 定量限界

本分析法による定量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測定により求めたところ、BHT は 0.007 µg/g, BHA は 0.01 µg/g, 没食子酸プロピルは 7 群以外で 0.9 µg/g, 7 群で 1.8 µg/g となった。

III 結果

1. 添加回収試験

当所で作成した試料に BHT 及び BHA をそれぞれ 5 µg/g, 没食子酸プロピルを 50 µg/g になるように添加し、他試料と同様に前処理を行い分析した (n=3)。没食子酸プロピルの添加回収試験結果を表 4 にまとめた。BHT の 1 群-7 群の添加回収率は 80.5%-100.8%, BHA は 75.6%-105.9% で、概ね良好な結果であった。没食子酸プロピルの添加回収率は、1 群-6 群で 81.6-95.5% と良好な結果を示したが、7 群で 67.1% となり、70% を下回った。7 群試料について、固相抽出カラムによる精製操作より前に、添加した没食子酸プロピルの 20% 以上が失われることを確認した。このことから、回収率低下の原因として、試料中成分の影響で没食子酸プロピルが別の物質に変化した可能性が考えられる。

表 4. BHT, BHA, 没食子酸プロピル(PG) の添加回収試験の結果(n=3). 単位: %

添加物名称	食品群						
	1 群	2 群	3 群	4 群	5 群	6 群	7 群
BHT	89.8	84.7	85.3	82.7	100.8	80.5	81.8
BHA	97.3	91.0	88.9	87.6	105.9	83.9	75.6
PG	92.9	81.6	88.5	95.5	85.5	86.2	67.1

2. 機関別・食品群別含有量及び一日摂取量

BHT はすべての混合群試料から微量検出された。各混合群の BHT 含有量を表 5 に示す(東京試料は国立衛研が調製)。BHT は天然には存在しないため、原料のキャリーオーバーもしくは容器からの溶出が原因として考えられる。含有量は 4 群(魚介類・肉類・卵類)が最も多く、次いで 6 群(砂糖類・菓子類)が高い値を示した。1 群(調味嗜好飲料)、7 群(果実類・野菜類・海藻類)はどの機関の試料においても定量限界未満となった。また、長崎 4 群と東京 6 群は含有量がそれぞれ、0.294 µg/g, 0.208 µg/g となり、他機関の試料の含有量(4 群: 0.065 µg/g 以下, 6 群: 0.045 µg/g 以下)よりも多い値にな

った。BHA, 没食子酸プロピルはいずれの混合群試料からも検出されなかった。

群別試料の含有量から BHT の一日摂取量を算出し表 6 にまとめた。BHT の一日摂取量は 0.0074 mg/人/day となった。BHT 摂取量で最も寄与率の高い食品群は 4 群であり、全体の 43% を占めた。機関別に見ると、4 群試料の含有量の多い長崎が最も摂取量が多く、6 群試料の含有量の多い東京が次点となった。BHA, 没食子酸プロピルは混合群試料からの検出がなかったため、それぞれ 0 mg/人となった。

IV 考察

1. 摂取量の推移

BHT, BHA, 没食子酸プロピルの摂取量の推移を表 7 に示す。摂取量のデータは、食品添加物研究会編、古謝らの既報によった^{2, 3, 4)}。BHT, BHA について、1994 年

度以前までは HPLC で定量を行っていたが、1994 年度以降は GC/MS を用いている。HPLC と GC/MS では測定感度が大きく異なり、摂取量に影響することから、1994 年度以降の結果と比較した。BHT の摂取量は減少傾向にあり、今回の結果はほぼ前回の 2008 年度調査と同じ数値となった。2008 年度も今回も添加物として BHT が使用された食品はなく、2004 年度は表示がある個別食品があるものの、個別食品からの摂取量が混合群試料から求めたものと比較して極めて低いことが判明している。そのため、少なくとも 2004 年度以降の摂取量は、添加されたものではなく、外部から食品へ混入することで摂取された BHT の量であると思われる。BHA の摂取量に関しては、4 群試料の 1 つが異常に高い含有量を示した 2004 年度²⁾を除き、低水準で移行しており、今年も 0 mg となった。2004 年度から測定を始めた没食子酸プロピルも前回に引き続き摂取量 0 mg となった。

表 5. 各機関別・群別 BHT 含有量. (ND は検出下限値以下を示す) 単位: µg/g

機関	1 群 嗜好飲料 調味料	2 群 穀類	3 群 いも・豆 ・種実類	4 群 魚介類 肉類	5 群 油脂類 乳類	6 群 砂糖類 菓子類	7 群 果実・野菜 ・海草類
札幌	ND	ND	ND	0.065	0.009	0.011	ND
仙台	ND	0.010	0.009	0.019	0.009	0.015	ND
東京	ND	0.007	0.010	0.019	0.008	0.208	ND
香川	ND	0.022	0.008	0.027	0.014	0.025	ND
長崎	ND	0.019	ND	0.294	0.007	0.020	ND
沖縄	ND	0.008	0.007	0.013	0.009	0.045	ND
平均値	0.000	0.011	0.006	0.073	0.009	0.054	0.000

表 6. 混合群の機関別・食品群別 BHT 一日摂取量. 単位: mg/人/day

機関	1 群 調味 嗜好飲料	2 群 穀類	3 群 いも・豆 ・種実類	4 群 魚介類 肉類	5 群 油脂類 乳類	6 群 砂糖類 菓子類	7 群 果実・野菜 ・海草類	総摂取量
札幌	0	0	0	0.0028	0.0006	0.0003	0	0.0037
仙台	0	0.0012	0.0012	0.0008	0.0006	0.0004	0	0.0042
東京	0	0.0009	0.0012	0.0008	0.0005	0.0062	0	0.0096
香川	0	0.0026	0.0010	0.0012	0.0008	0.0007	0	0.0063
長崎	0	0.0023	0	0.0127	0.0004	0.0006	0	0.0160
沖縄	0	0.0009	0.0009	0.0005	0.0006	0.0013	0	0.0043
平均値	0	0.0013	0.0007	0.0032	0.0006	0.0016	0	0.0074

表7. BHT, BHA, 没食子酸プロピル(PG)の一日摂取量の推移(mg).
(かっこ内は個別食品の含有量から計算上求めた値)⁴⁾

	1994	1997	2004	2008	2013
BHT	0.066	0.013	0.051(0.001)	0.0077	0.0074
BHA	0.002	0.000	0.058(0.002)	0.0000	0.0000
PG	-	-	0.00	0.00	0.00

2. 年齢層別一日摂取量

BHT の一日摂取量の計算上求められる年代別比較を表8に示す. 各年代の喫食量は表9に示した値を用いて算出した.

表8. BHT の一日摂取量の年代別比較(mg).

全員	1-6 歳	7-14 歳	15-16 歳	20 歳以上
0.0073	0.0059	0.0076	0.0076	0.0074

BHT の結果について, 今回の結果から計算した年代別の一日摂取量では, 群別試料では1-6歳の摂取量が最も低く, 他の年代では差が出なかった. これは, BHT の含有量の多い群別試料が7-14歳で最も喫食量が多くなる6群と, 15歳以上で喫食量が多くなる4群であったことによるものである. BHA, 没食子酸プロピルについては, 混合群試料から検出されなかったため, すべて0mgとなった.

表9. 食品群年代別喫食量(g/日).

	全員	1-6 歳	7-14 歳	15-19 歳	20 歳以上
1 群	662.5	337.8	461.3	572.8	706.4
2 群	120.6	84.8	134.0	129.8	120.3
3 群	120.3	66.5	98.1	98.2	127.0
4 群	41.9	25.8	35.6	41.3	43.4
5 群	65.7	74.4	89.3	76.8	61.9
6 群	31.6	38.2	41.0	36.4	29.9
7 群	22.0	8.0	14.3	13.2	24.2

3. 一日摂取許容量 (ADI) との比較

BHT の ADI は 0.3 mg/kg 体重/day であり, 体重 50 kg の成人に対する一日許容量は 15 mg である. 本調査で求めた BHT 一日摂取量 0.0074 mg は ADI のおよそ 0.05% となり, 人の健康に対して問題ない値と言える.

V まとめ

酸化防止剤 BHT, BHA, 没食子酸プロピルの一日摂取量を調査した. BHT は全ての食品群から検出され, 一日摂取量は 0.0074 mg/人となった. これは BHT の ADI の 0.05% であり, 人の健康に影響を及ぼす量ではない. また BHA, 没食子酸プロピルは全ての食品群で定量限界以下となった.

VI 参考文献

- 1) 厚生省生活環境局食品化学課(1994)平成3年度及び平成4年度食品添加物の一日摂取量調査に関する研究, 324pp.
- 2) 古謝あゆ子・玉那覇康二(2005)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. 沖縄県衛生環境研究所報, 39: 121-127.
- 3) 古謝あゆ子・大城直雅・佐久川さつき・玉城宏幸 (2009) 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-2008年度-. 沖縄県衛生環境研究所報, 43: 119-124.
- 4) 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, pp28-29.