

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，国立衛研が作成した成人における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，広島県立総合技術研究所保健環境センターを除く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．

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	調味嗜好飲料	41	63
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
	総計	189	286

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．また，5群試料の減圧ろ過時にろ紙が目詰まりしたため，ろ過助剤としてセライト545を用いた．

4. 前処理

既報³⁾に従い前処理を行った．処理法を図2に示す．

5. 測定条件

定量は，没食子酸プロピルについてはHPLC/PDA(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．

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7群以外で0.01 µg/g，7群では0.02 µg/g，BHAは7群以外で0.01 µg/g，7群では0.03 µg/g，没食子酸プロピルは7群以外で1 µg/g，7群で2 µg/gとなった．

III 結果

1. 添加回収試験

当所で作製した試料に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)．各々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71.7%~101.2%，BHAは71.8%~109.3%，没食子酸プロピルは76.0%~98.9%で概ね良好な結果であった．

なお，測定対象添加物である酸化防止剤は，食品に添加するとそれ自身が酸化され，添加液をなじませる時間を置くと添加回収率が低くなることから，今回は添加液を添加後，すぐに混合して抽出作業を始めた．

2. 食品群別含有量及び一日摂取量

BHTは2~7群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．含有量は4群(魚介類・肉類・卵類)が最も高く，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)はすべての機関で定量限界未満となった．

BHA，没食子酸プロピルはいずれの混合群試料も定量限界未満となった．

群別試料の含有量から成人の BHT の一日摂取量を算出し表 6 にまとめた。BHT の成人の一日総摂取量平均値は 0.0093 mg/人/日となった。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 46% を占めた。

BHA, 没食子酸プロピルはいずれの混合群試料も定量限界未満であったため、それぞれ 0 mg/人/日としている。

IV 考察

1. 成人における摂取量の推移

成人における BHT, BHA, 没食子酸プロピルの一日摂取量の推移を表 7 に示す^{2,3,4,5,6)}。BHT, BHA については測定感度の影響が大きいため、測定機器が GC/MS に変わった 1994 年度以降の結果について示した。

BHT の摂取量は前回の 2013 年度調査と比較して若干高い数値となった。2008, 2013 年度と同様に、今回も BHT が添加物として表示された個別食品はなく、2004 年度は表示された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。BHT は食品添加物として使用されるほか、石油製品やプラスチック等の安定剤として用いられていることから、試料から検出された BHT の由来は、①食品容器・包装等からの溶出、②加工助剤やキャリアオーバーとして食品中に残存、③添加物として使用しているにも関わらず表示がされていない(表示違反)、などが考えられる。BHA の摂取量に関しては、4 群試料の一つが異常に高い含有量を示した 2004 年度を除き、低水準で移行しており、今回も 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。

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。なお、各年代の喫食量は独立行政法人国立健康・栄養研究所のデータに基づき、国立衛研が作成したリスト(表 9)を用いて算出した。

試料 5.0 g (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 (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℃以下の冷凍庫内で 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 (5 群はろ過助剤としてセライト 545 を厚さ 1 cm 程度になるように使用)

残渣を混合溶媒 5 ml×3 で洗浄

減圧濃縮 (< 1 ml)

+蒸留水 20 ml

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 で容器を洗浄しながら溶出

(カートリッジカラム)

アセトニトリル 19 ml で容器を洗浄しながら溶出

アセトニトリルで正確に 20 ml とする

(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)

混合溶媒で 4 ml に定容

2 ml 採取し、蒸留水で 25 ml に希釈

(溶出液)

0.5%酢酸含有 30%アセトニトリルで正確に 10 ml とする

BHT・BHA 溶出液

没食子酸プロピル溶出液

GC/MS 分析

HPLC/PDA 分析

図 2. BHT, BHA, 没食子酸プロピル分析フローチャート.

表 2. HPLC 測定条件.

機種 : SHIMADZU NexeraX2 series
PDA 検出器 : SPD-M30A
カラム : Inertsil ODS-2 (5 μm, 4.6 × 150 mm)
移動層 : A液 : 5%酢酸
B液 : アセトニトリル・メタノール混液 (1 : 1)
A液・B液混液 (7 : 3)
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.

機種 : Agilent 7890B GC/5977A MSD
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 = 205(BHT)
m/z = 165(BHA)
定性イオン m/z = 206, 220(BHT)
m/z = 180, 137(BHA)

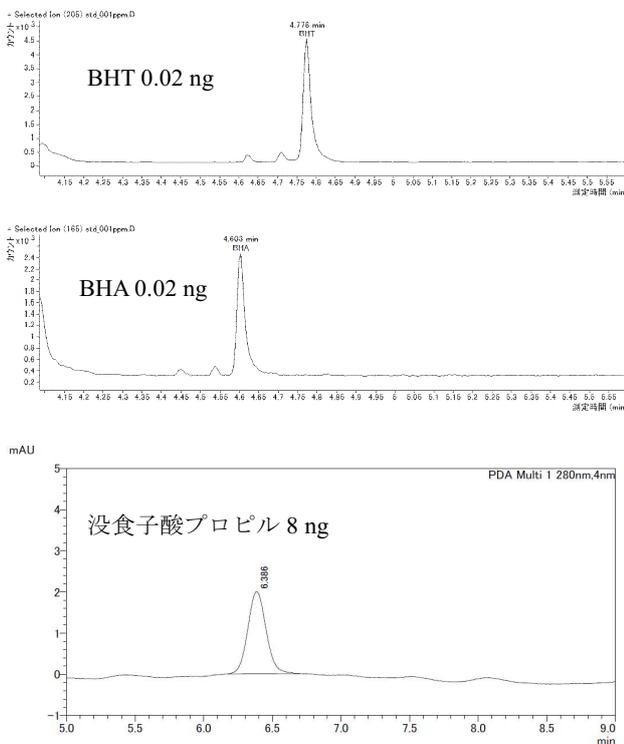


図 3. BHT, BHA 標準品 (0.02 ng) の GC/MS クロマトグラム (上, 中) 及び没食子酸プロピル標準品 (8 ng) の HPLC/PDA クロマトグラム (下).

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	食品群						
	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群
BHT	98.5	96.5	101.2	88.1	88.2	98.3	71.7
BHA	109.1	101.8	109.3	90.1	96.7	100.5	71.8
PG	98.1	87.6	76.0	94.8	79.1	98.9	94.8

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。1-6歳の摂取量が最も低いのは、BHTの含有量が最も多い第4群、その次に多い第2群の1-6歳の群別喫食量が、他の年代と比較し最も少ないためである。一方、第4群の群別喫食量は20歳以上>15-19歳>7-14歳の順に、第2群の群別喫食量は7-14歳>15-19歳>20歳以上の順に多くなっていることから、7-14歳、15-19歳、20歳以上の各年代における一日摂取量のバラツキが小さくなったと考えられる。

BHA, 没食子酸プロピルについては、いずれの混合群試料も定量限界未満であったため、すべて0 mgとなった。

3. 一日摂取許容量 (ADI) との比較

JECFAの一日許容摂取量⁷⁾は、体重1 kgあたりのADI (mg/kg 体重/日) であるため、日本の成人の平均体重を59.2 kg⁸⁾とし、大人一人あたり (mg/人/日) に換算し、比較した。

BHTのADIは0.3 mg/kg 体重/日、BHAのADIは0.5 mg/kg 体重/日、没食子酸プロピルのADIは1.4 mg/kg 体重/日であり、成人の平均体重59.2 kgに対する一日許容摂取量はそれぞれ約18 mg, 30 mg, 83 mgとなる。本調査で求めた成人におけるBHTの一日摂取量0.0093 mgは、ADIのおよそ0.05%で、ADIと比較して十分に低く、またBHAと没食子酸プロピルでは0 mgであることから、いずれも人の健康に影響を及ぼす量ではないと言える。

V まとめ

マーケットバスケット調査により酸化防止剤であるBHT, BHA, 没食子酸プロピルの一日摂取量を調査した。BHTは2~7群の混合群試料から検出され、成人の一日摂取量は0.0093 mg/人/日で、ADIと比較して十分に低い値であった。また、1歳以上の国民の一日摂取量は0.0092 mg/人/日と推定された。なお、今回採取された食

表 5. 食品群別の BHT 含有量.

単位 : $\mu\text{g/g}$

機能	食品群						
	1 群 調味 嗜好飲料	2 群 穀類	3 群 いも類・ 豆類・ 種実類	4 群 魚介類・ 肉類・ 卵類	5 群 油脂類・ 乳類	6 群 砂糖類・ 菓子類	7 群 果実類・ 野菜類・ 海藻類
A	ND*	ND	0.02	0.05	ND	0.06	0.02
B	ND	0.02	ND	0.34	0.02	0.05	ND
C	ND	0.05	0.04	0.14	0.01	0.02	ND
D	ND	0.01	ND	0.01	0.01	0.02	ND
E	ND	0.01	ND	0.02	0.04	0.04	ND
F	ND	ND	ND	0.02	ND	0.03	ND
平均値	0	0.01	0.01	0.10	0.01	0.04	0

*NDは定量限界値（1～6群 0.01 $\mu\text{g/g}$, 7群 0.02 $\mu\text{g/g}$ ）未満を示す。また、平均値を算出する際には、ND=0として計算上扱った。

表 6. 成人における食品群別 BHT 一日摂取量.

単位 : mg/人/day

機能	食品群							総摂取量
	1 群 調味 嗜好飲料	2 群 穀類	3 群 いも類・ 豆類・ 種実類	4 群 魚介類・ 肉類・ 卵類	5 群 油脂類・ 乳類	6 群 砂糖類・ 菓子類	7 群 果実類・ 野菜類・ 海藻類	
A	0	0	0.0021	0.0022	0	0.0018	0.0005	0.0067
B	0	0.0020	0	0.0149	0.0009	0.0014	0	0.0192
C	0	0.0057	0.0047	0.0062	0.0009	0.0006	0	0.0181
D	0	0.0016	0	0.0005	0.0008	0.0007	0	0.0036
E	0	0.0013	0	0.0008	0.0026	0.0012	0	0.0059
F	0	0	0	0.0010	0	0.0010	0	0.0021
平均値	0	0.0018	0.0011	0.0043	0.0009	0.0011	0.0001	0.0093

表 7. 成人における BHT, BHA, 没食子酸プロピル (PG) の一日摂取量の推移.

単位 : mg

添加物名称	1994	1997	2004	2008	2013	2017
BHT	0.066	0.013	0.051(0.001)* ¹	0.0077	0.0074	0.0093
BHA	0.002	0	0.058(0.002)	0	0	0
PG	—* ²	—	0	0	0	0

*¹ かつこ内は個別食品からの摂取量を示す.

*² 「—」は参照するデータがないことを示す.

表 8. BHT の一日摂取量の年代別比較.

単位 : mg

全員	年代			
	1-6 歳	7-14 歳	15-16 歳	20 歳以上
0.0092	0.0069	0.0092	0.0093	0.0093

表9. 年代別における食品群別喫食量.

単位：g/日

食品群	全員	年代			
		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

品の中に BHT の表示のある食品は存在しなかった.

また, BHA, 没食子酸プロピルについても表示のある食品は存在せず, いずれの混合群試料も定量限界未満であった.

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. 324
- 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) 食品添加物研究会編 (2001) 第3章各論 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, 日本食品添加物協会, 28-29.

- 5) 伊藤誉志男 (2007) 日本人の食品添加物の一日摂取量調査研究 マーケットバスケット方式 (25年間のまとめ). Foods & food ingredients journal of Japan, Vol. 212, No.10, 2007 : 815-839
- 6) 仲間幸俊・古謝あゆ子・國仲奈津子・真保栄陽子 (2014) 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-. 沖縄県衛生環境研究所報, 48 : 78-82
- 7) 指定添加物 (規則別表一) の JECFA による安全性評価. 日本食品化学研究振興財団ホームページ (<http://www.ffcr.or.jp/tenka/secure/jecfa.html>). 2018年10月アクセス.
- 8) 総務省統計局 (2016) 日本の統計 2016. 291