

加工食品由来の有機酸の1日摂取量について

毛利 孝明・西岡 千鶴・三好 益美・黒田 弘之

Daily Intake of Organic Acids from the Processed Foods

Takaaki MOURI, Chizuru NISHIOKA, Masumi MIYOSHI and Hiroyuki KURODA

I 緒 言

日本人が一人一日摂取している食品添加物の種類と量を明らかにするため、昭和51年より厚生科学研究費により「食品添加物1日摂取量実態調査研究班」が組織されて調査解析が行われている。

我々は昭和61年より本調査班に参加し、平成7年度は加工食品由来の有機酸（酢酸、乳酸、コハク酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸及びクエン酸）の摂取量について調査を行ったので、その結果について報告する。

II 実験方法

1. 試 料

平成7年10月、マーケットバスケット方式により、全国12機関（札幌市衛研、仙台市衛研、東京都衛研、山梨県衛公研、長野県衛公研、名古屋市衛研、武庫川女子大、大阪市環研、鳥根県衛公研、香川県衛研、北九州市環研、沖縄県公衛研）で344種類の食品を購入し、表1に示した7食品群に分け、等量の水を加えて均質磨砕したもの（1群は希釈なし）をさらに4機関ごとに混合し、それぞれ東部グループ（札幌市、仙台市、山梨、長野の各衛生研究所）、中部グループ（東京、名古屋市、大阪市の各衛生研究所及び武庫川女子大）、西部グループ（鳥根、香川、北九州市、沖縄の各衛生研究所）としたものを分析に供した。

2. 分析方法

① 酢 酸

酢酸の分析方法については、「食品中の食品添加物分析法」を一部改良して行った。

図1に示すように、試料10g（実質試料として）を500mlのナス型フラスコに採り、12%酒石酸溶液5ml、NaCl30g、シリコン樹脂2滴を加え水で100mlとする。毎分15mlの留出速度で水蒸気蒸留を行い、留液500mlをとり試験溶液とした。試験溶液をHPLCに注入し、ピーク面積により定量を行った。表2にHPLCの条件を示す。

「食品中の食品添加物分析法」では、留液200mlをとるようになっているが、この条件では、85%程度の回収率しか得られなかったため、留液500mlをとることとした。また、「食品中の食品添加物分析法」では、留液を濃縮後、イオン交換樹脂により精

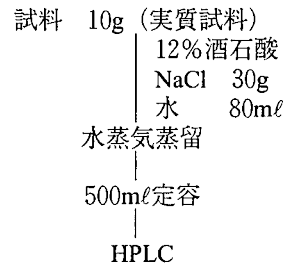


図1 酢酸の分析法

表1 試料群及び食品の分類

群名	大 分 類	状 態	主 成 分	総 重 量
1	調味し好飲料	液 体	水, アルコール	374.7g
2	穀類	固 体	澱 粉	103.8g
3	いも類17.5g, 豆類70.8g, 種実類0.8g	固 体	澱 粉	89.1g
4	魚介類39.3g, 肉類13.2g	固 体	蛋 白 質	52.5g
5	油脂類18.0g, 乳類49.2g	半 固 体	脂 肪	67.2g
6	砂糖類1.1g, 菓子類43.7g	固 体	炭水化物	44.8g
7	果実類4.7g, 野菜類28.1g, 海草類3.0g	含水固体	繊 維	35.8g

表2 HPLC条件

column	Ionpak KC-811 (8.0×300mm)
column temp.	55℃
移動相	0.1% H ₃ PO ₄
流量	0.8 ml/min
検出器	UV (210nm)

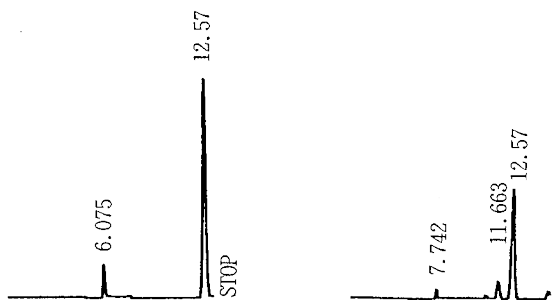


図2 酢酸のクロマトグラム 図3 検体のクロマトグラム

表3 GC条件

装置	島津GC-14B
COLUMN	CBP5 (0.33mm×25m, 0.50 μm)
COLUMN温度	60℃ (2min) - 10℃/min - 250℃ (2min)
キャリアガス	N ₂
試料注入法	全量注入

製しGC法で定量する方法が採用されているが、この方法は時間と労力がかかるため、留液を直接HPLCに注入し、定量を行った。このことによって、迅速かつ正確な定量が可能になった。図2に標準のクロマトグラムまた図3に検体のクロマトグラムを示す。

② 乳酸, コハク酸, フマル酸, リンゴ酸, 酒石酸及びクエン酸

乳酸, コハク酸, フマル酸, リンゴ酸, 酒石酸及びクエン酸の分析方法については, 昭和61年度本調査研究で採用したブチルエステル化法により行った。

図4に示すように, 試料12.5g (実質試料として) をとり水を加えて50mlとし, 80℃で5分間加熱する。冷後, 水を加えて100mlとし, ろ紙でろ過または遠心分離を行う。ろ液60mlにn-ヘキサン50mlを加えて振とうし脱脂する。水層50mlを陰イオン交換樹脂 (Dowex1-X4) に負荷し, 水100mlで洗浄後, 2N塩酸:アセトン (1:1) 混液50mlで有機酸を溶出させ, 80℃の水浴で減圧乾固する。さらに, アセトンを加え減圧乾固する操作を数回繰り返し塩酸を除去する。残留物をメタノール5mlに溶解し, その

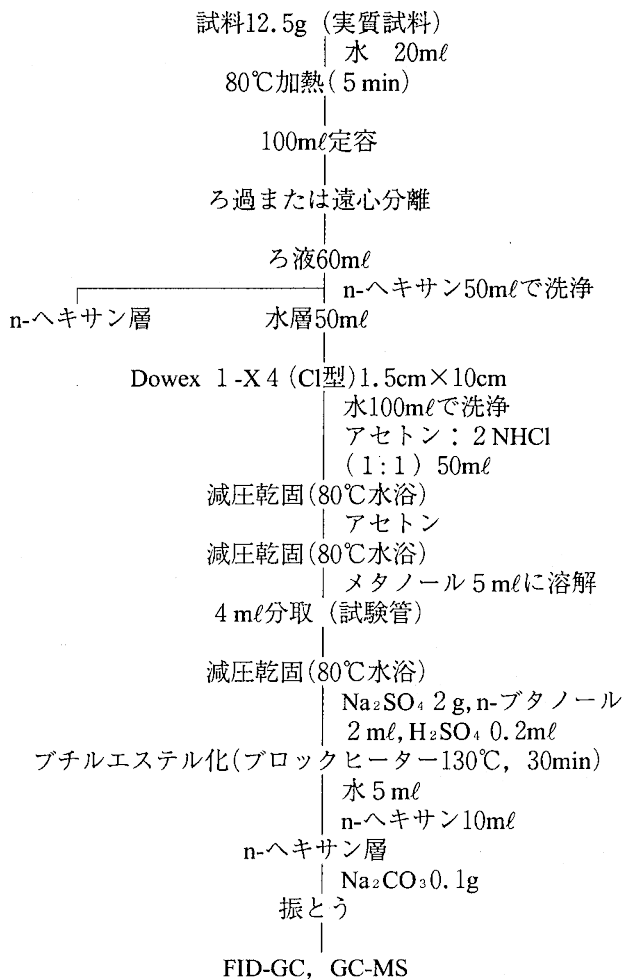


図4 有機酸の分析法

うち4mlを試験管に分取し減圧乾固する。試験管に無水硫酸ナトリウム2g, n-ブタノール2ml及び硫酸0.2mlを加え, エアー冷却器をつけ, ブロックヒーターで130℃, 30分間加熱し, ブチルエステル化を行う。冷後, 水5ml及びn-ヘキサン10mlを加え, 10分間振とうする。n-ヘキサン層に炭酸ナトリウム0.1gを加え振とう後, FID-GCによって定量を行った。表3にGCの条件を示す。酒石酸については感度が悪く, 検出限界が100 μg/g以上となるため, 低濃度の試料については, GC-MSを使用しSIM測定 (M/Z145, 117, 89, 57) で定量を行った。

なお, 前回はパッドカラムを使用したが, 今回はキャピラリーカラム (CBP5 25m×0.33mm) を用いて分析を行った。リンゴ酸については, 妨害ピークのみられる試料が多かったため, DB-1301及びDB-1701により定量を行った。図5に標準のクロマトグラムまた図6に検体のクロマトグラムを示す。

3. 添加回収実験並びに添加回収実験

① 酢酸

西部グループ第1, 2, 3, 4, 5, 6, 7群を用い, 500

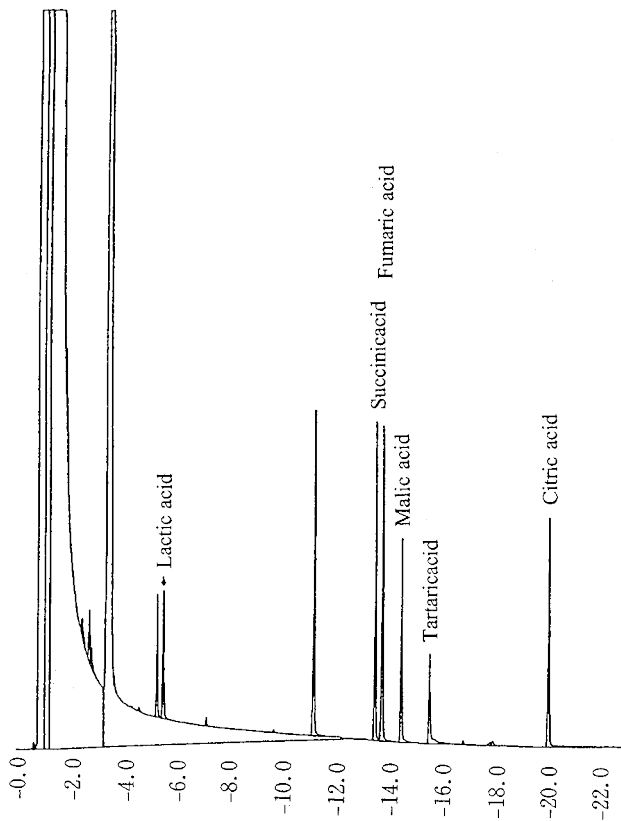


図5 有機酸のクロマトグラム

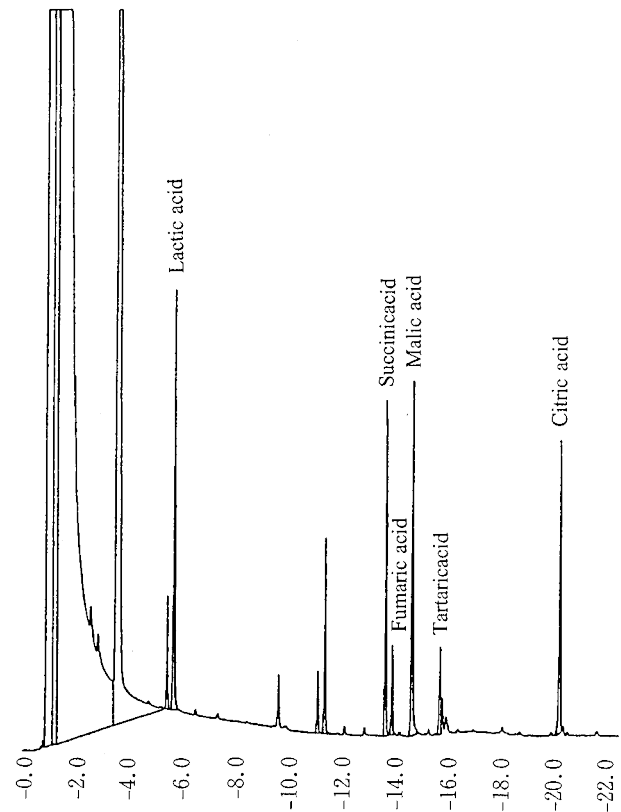


図6 検体のクロマトグラム

表4 酢酸の回収率(500 μg/g添加)

食品群	回収率
1	101.8
2	103.6
3	103.1
4	101.9
5	100.2
6	96.5
7	100.3

n=3

μg/g (実質試料として) 添加レベルで回収率を求め、その結果を表4に示す。回収率96.5~103.6%の良好な結果が得られた。本法による定量下限は10 μg/gであった。

② 乳酸, コハク酸, フマル酸, リンゴ酸, 酒石酸及びクエン酸

西部グループ第1, 2, 3, 4, 5, 6, 7群を用い、200 μg/g (実質試料として) 添加レベルで回収率を求め、その結果を表5に示す。第5群(乳酸)を除き、回収率71.2~114.4%の良好な結果が得られた。第5群(乳酸)については、試料を80℃加熱した後乳酸を添加すると回収率が上がることから、酵素に

表5 有機酸の回収率(200 μg/g添加)

食品群	乳酸	コハク酸	フマル酸	リンゴ酸	酒石酸	クエン酸
1	100.5*	95.8	91.2	113.7	107.8	87.8*
2	93.3**	94.0	91.9	91.5	114.4	96.0
3	73.6**	90.4	92.3	71.4	94.0	93.2**
4	88.1**	99.4	97.4	86.7	104.2	96.1
5	45.0**	93.7	101.5	109.1	107.5	93.1
6	87.6**	103.0	102.1	97.1	76.6	77.9
7	104.7*	92.7	100.7	98.9*	71.2	99.0*

*500 μg/g添加 **1000 μg/g添加 n=3

よる作用と思われるが詳細は今後の検討課題とした。本法による定量下限は、コハク酸、フマル酸については4 $\mu\text{g/g}$ 、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸については10 $\mu\text{g/g}$ であった。

Ⅲ 結果及び考察

1. 酢酸

各試料につき、酢酸の分析法に従って試料中の酢酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回（昭和63年度）の平均値を表6に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回（昭和63年度）の平均値を表7に示す。

全試料から酢酸が検出された。含有量は第7群が最も高く、ついで第5群、第1群の順であった。前回と比較

すると増加したのが、第1, 4, 6, 7群で、減少したのが、第2, 3, 5群であった。

酢酸の1日総摂取量は、408.5mgで前回の約87%の値であった。食品群別にみると第1群（調味し好飲料）が221.7mgで最も多く、全体の54%をしめていた。第1群の摂取量は前回に比べて2倍と、著しく増加しているが、これは前回8群に分類されていた食酢が今回は第1群に繰り入れられているためである。地域差は認められなかった。

2. 乳酸

各試料につき、乳酸の分析法に従って試料中の乳酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回（昭和63年度）の平均値を表8に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回（昭和63年度）の平均値を表9に示す。

表6 平成7年度加工食品中の酢酸のグループ、食品群別含有量 ($\mu\text{g/g}$)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東部	606	308	438	529	578	225	1197	
中部	579	311	411	477	586	286	1524	
西部	590	292	271	407	679	236	1040	
平均値	592	304	373	471	614	249	1254	
昭和63年度平均値	318	727	498	280	1883	143	602	(ND<10 $\mu\text{g/g}$) 2793

表7 平成7年度加工食品中の酢酸のグループ、食品群別摂取量 (mg/day)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東部	227.1	32.0	39.0	27.8	38.8	10.1	42.9		417.6
中部	217.0	32.3	36.6	25.0	39.4	12.8	54.6		417.6
西部	221.1	30.3	24.1	21.4	45.6	10.6	37.2		390.3
平均値	221.7	31.5	33.3	24.7	41.3	11.2	44.9		408.5
昭和63年度平均値	111.3	84.3	36.1	16.8	113.9	7.1	22.6	73.4	465.5

表8 平成7年度加工食品中の乳酸のグループ、食品群別含有量 ($\mu\text{g/g}$)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東部	455	209	398	1570	495	192	1140	
中部	368	167	418	2961	819	202	1292	
西部	448	674	252	2597	1943	168	1144	
平均値	424	350	356	2376	1086	187	1192	
昭和63年度平均値	689	1237	912	960	1727	218	828	(ND<10 $\mu\text{g/g}$) 1058

表9 平成7年度加工食品中の乳酸のグループ、食品群別摂取量 (mg/day)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東部	170.5	21.7	35.5	82.4	33.3	8.6	40.8		392.7
中部	137.9	17.3	37.2	155.5	55.0	9.0	46.3		458.3
西部	167.9	70.0	22.5	136.3	130.6	7.5	41.0		575.7
平均値	158.7	36.3	31.7	124.7	73.0	8.4	42.7		475.6
昭和63年度平均値	241.3	143.5	66.1	57.6	104.5	10.8	31.1	27.8	682.7

全試料から乳酸が検出された。含有量は第4群が最も高く、ついで第7群、第5群の順であった。前回と比較すると増加したのが、第4、7群で、減少したのが、第1、2、3、5、6群であった。

乳酸の1日総摂取量は、475.6mgで前回の約70%の値であった。食品群別にみると第1群が158.7mgで最も多く、ついで第4群124.7mg、第5群73.0mgの順であった。第1、2群あわせて前回より200mg減少しているが、原因は経時変化なのか分析法による差によるものかはっきりしない。地域による差は、西部が高く東部が低い傾向が認められた。

3. コハク酸

各試料につき、コハク酸の分析法に従って試料中のコハク酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回

(昭和63年度)の平均値を表10に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回(昭和63年度)の平均値を表11に示す。

全試料からコハク酸が検出された。含有量は第2群が最も高く、ついで第7群、第4群の順であった。前回と比較すると増加したのが、第1、3、5、7群で、減少したのが、第2、4、6群であった。

コハク酸の1日総摂取量は、71.9mgで前回の約70%の値であった。食品群別にみると第1群が30.5mgで最も多く、ついで第2群22.5mg、第4群5.4mgの順であった。第1、2群あわせて、摂取量全体の74%を占めていた。地域差は、認められなかった。

4. フマル酸

各試料につき、フマル酸の分析法に従って試料中のフ

表10 平成7年度加工食品中のコハク酸のグループ、食品群別含有量(μg/g)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東部	80	221	55	83	12	37	118	
中部	84	205	64	80	29	42	159	
西部	80	224	52	148	28	43	150	
平均値	81	217	57	104	23	41	142	
昭和63年度平均値	79	444	54	136	16	72	86	(ND<4 μg/g) 115

表11 平成7年度加工食品中のコハク酸のグループ、食品群別摂取量(mg/day)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東部	30.0	22.9	4.9	4.4	0.8	1.7	4.2		68.9
中部	31.5	21.3	5.7	4.2	1.9	1.9	5.7		72.2
西部	30.0	23.3	4.6	7.8	1.9	1.9	5.4		74.8
平均値	30.5	22.5	5.1	5.4	1.5	1.8	5.1		71.9
昭和63年度平均値	27.8	51.5	3.9	8.2	1.0	3.6	3.2	3.0	102.2

表12 平成7年度加工食品中のフマル酸のグループ、食品群別含有量(μg/g)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東部	13	69	18	47	6	144	61	
中部	15	76	17	28	6	137	82	
西部	4	61	13	22	13	46	92	
平均値	11	69	16	32	8	109	78	
昭和63年度平均値	3	45	8	25	ND	43	30	(ND<4 μg/g) 42

表13 平成7年度加工食品中のフマル酸のグループ、食品群別摂取量(mg/day)

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東部	4.9	7.2	1.6	2.5	0.4	6.5	2.2		25.1
中部	5.6	7.9	1.5	1.5	0.4	6.1	2.9		26.0
西部	1.5	6.3	1.2	1.2	0.9	2.1	3.3		16.4
平均値	4.0	7.1	1.4	1.7	0.6	4.9	2.8		22.5
昭和63年度平均値	1.0	5.2	0.6	1.5	0.0	2.1	1.1	1.1	12.5

マル酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回（昭和63年度）の平均値を表12に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回（昭和63年度）の平均値を表13に示す。

全試料からフマル酸が検出された。含有量は第6群が最も高く、ついで第7群、第2群の順であった。前回と比較すると増加したのが、第1, 3, 4, 5, 6, 7群で、減少したのが、第2群であった。

フマル酸の1日総摂取量は、22.5mgで前回の約1.8倍の値であった。食品群別にみると第2群が7.1mgで最も多く、ついで第6群4.9mg、第1群4.0mgの順であった。地域差は、西部が他の地域に比べて低い摂取量であった。

5. リンゴ酸

各試料につき、リンゴ酸の分析法に従って試料中のリ

ンゴ酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回（昭和63年度）の平均値を表14に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回（昭和63年度）の平均値を表15に示す。

全試料からリンゴ酸が検出された。含有量は第7群が最も高く、ついで第2群、第6群の順であった。前回と比較すると全群で増加した。

リンゴ酸の1日総摂取量は、232.5mgで前回の約2.3倍の値であった。食品群別にみると第1群が115.9mgで最も多く、ついで第2群47.0mg、第7群20.3mgの順であった。第1群の摂取量が50%をしめ、前回同様調味し好飲料からの摂取が多い結果が得られた。地域による差は、東部が高く西部が低い結果となった。

表14 平成7年度加工食品中のリンゴ酸のグループ、食品群別含有量（ $\mu\text{g/g}$ ）

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東部	322	495	145	401	71	417	621	
中部	309	474	135	249	76	392	588	
西部	297	388	147	279	60	244	488	
平均値	309	452	142	310	69	351	566	
昭和63年度平均値	172	63	46	207	48	71	116	(ND<10 $\mu\text{g/g}$) 221

表15 平成7年度加工食品中のリンゴ酸のグループ、食品群別摂取量（mg/day）

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東部	120.7	51.4	12.9	21.1	4.8	18.7	22.2		251.7
中部	115.8	49.2	12.0	13.1	5.1	17.6	21.1		233.8
西部	111.3	40.3	13.1	14.6	4.0	10.9	17.5		211.7
平均値	115.9	47.0	12.7	16.3	4.6	15.7	20.3		232.4
昭和63年度平均値	60.1	7.3	3.4	12.4	2.9	3.5	4.3	5.8	99.8

表16 平成7年度加工食品中の酒石酸のグループ、食品群別含有量（ $\mu\text{g/g}$ ）

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東部	ND	103	ND	11	17	261	201	
中部	ND	ND	ND	ND	16	199	269	
西部	22	223	ND	ND	ND	171	215	
平均値	7	109	0	4	11	210	228	
昭和63年度平均値	9	25	3	12	23	137	241	(ND<10 $\mu\text{g/g}$) 35

表17 平成7年度加工食品中の酒石酸のグループ、食品群別摂取量（mg/day）

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東部	0.0	10.7	0.0	0.6	1.1	11.7	7.2		31.3
中部	0.0	0.0	0.0	0.0	1.1	8.9	9.6		19.6
西部	8.2	23.1	0.0	0.0	0.0	7.7	7.7		46.7
平均値	2.7	11.3	0.0	0.2	0.7	9.4	8.2		32.6
昭和63年度平均値	3.1	2.9	0.2	0.7	1.4	6.8	9.0	0.9	25.1

6. 酒石酸

各試料につき、酒石酸の分析法に従って試料中の酒石酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回（昭和63年度）の平均値を表16に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回（昭和63年度）の平均値を表17に示す。

約6割の試料から酒石酸が検出された。含有量は第7群が最も高く、ついで第6群、第2群の順であった。前回と比較すると増加したのが、第2、6群で、減少したのが、第1、3、4、5、7群であった。

酒石酸の1日総摂取量は、32.5mgで前回の約1.3倍の値であった。食品群別にみると第2群が11.3mgで最も多く、ついで第6群9.4mg、第7群8.2mgの順であった。地域による差は、東部・西部が高く中部が低い結果であった。

7. クエン酸

各試料につき、クエン酸の分析法に従って試料中のクエン酸のグループ、食品群別含有量を求めた結果と前回（昭和63年度）の平均値を表18に示す。各群試料の1日喫食重量から加工食品中のグループ、食品群別摂取量を算出した結果と前回（昭和63年度）の平均値を表19に示す。

全試料からクエン酸が検出された。含有量は第6群が最も高く、ついで第3群、第7群の順であった。前回と比較すると増加したのが、第1、2、3、4、5、6群で、減少したのは、第7群だけであった。特に第2、3、6群が著しく増加しているが、昭和58年度の調査結果とは良く一致している。

クエン酸の1日総摂取量は、801.5mgで前回の約1.4倍の値であった。食品群別にみると第1群が425.3mgで最も多く、ついで第3群133.7mg、第5群88.0mgの順であった。第1群の寄与率が53%と大きかった。地域による差は、西部が低い結果であった。

今回調査した7種の有機酸で摂取量の最も多かったのは、クエン酸の801.5mgで、ついで乳酸の475.6mg、酢酸の408.5mgの順であった。

有機酸の総摂取量を食品群別に見ると、第1群からの摂取量が約50%をしめており、調味嗜好飲料からの摂取が非常に大きいことがわかった。

IV 結 論

食品添加物の1日摂取量に関する研究について、本年度は加工食品由来の有機酸の摂取量の調査を行った。

有機酸の1日総摂取量は、酢酸408.5mg、乳酸475.6mg、コハク酸71.9mg、フマル酸22.5mg、リンゴ酸232.5mg、酒石酸32.5mg、クエン酸801.5mgであった。

有機酸の総摂取量を食品群別に見ると、第1群（調味嗜好飲料）からの摂取量が約50%と非常に大きいことがわかった。

貴重な試料を提供して頂いた太田紀之（札幌市衛研）、大澤テイ子（仙台市衛研）、斉藤和夫（東京都衛研）、深澤喜延（山梨県衛公研）、宮川あし子（長野県衛公研）、宮部正樹（名古屋市衛研）、矢田朋子（武庫川女子大）、福田正則（大阪市環研）、後藤宗彦（鳥根県衛公研）、石橋正博（北九州市環研）、大城善昇（沖縄県公衛研）諸氏に感謝します。

表18 平成7年度加工食品中のクエン酸のグループ、食品群別含有量（ $\mu\text{g/g}$ ）

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群
東 部	1243	238	1402	177	1240	1778	1327	
中 部	1204	293	1822	145	1269	1650	1193	
西 部	956	265	1276	150	1418	1695	1047	
平均値	1134	265	1500	157	1309	1708	1189	
昭和63年度平均値	925	37	1302	643	650	738	1574	(ND<10 $\mu\text{g/g}$) 736

表19 平成7年度加工食品中のクエン酸のグループ、食品群別摂取量（mg/day）

グループ	1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総摂取量
東 部	465.8	24.7	124.9	9.3	83.3	79.7	47.5		835.2
中 部	451.1	30.4	162.3	7.6	85.3	73.9	42.7		853.4
西 部	358.2	27.5	113.7	7.9	95.3	75.9	37.5		716.0
平均値	425.0	27.5	133.7	8.3	88.0	76.5	42.6		801.5
昭和63年度平均値	323.9	4.3	94.5	3.9	39.3	36.5	59.2	19.2	580.8

文 献

- 1) 谷村顕雄ら：食品中の食品添加物分析法解説書，P447～461, 469～480, 495～509 (1992) 講談社
- 2) 厚生省生活衛生局食品化学課：厚生省食品化学レポートシリーズNo. 38, P45～53 (1988)
- 3) 厚生省生活衛生局食品化学課：厚生省食品化学レポートシリーズNo. 50, P18～20 (1988)
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課：厚生省食品化学レポートシリーズNo. 53, P131～139 (1988)
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課：厚生省食品化学レポートシリーズNo. 57, P167～190 (1988)
- 6) 山下市二, 田村太郎, 吉川誠次, 鈴木重治：分析化学, 22, P1334～1341 (1973)