5) ランチミートは豚脂または牛脂をそのまま加えたものと思われる。

文 献

1) 日本食糧新聞社：“日本農林規格” (36. 6. 25)。

2) V. C. Mehlenbacher : “The Analysis of Fats and Oils” (1960)。

3) 日本缶詰協会：“缶詰製造講義” (36. 11. 25)。

4) 橋本常隆：“コンビーフ製造法第21号” (34. 7)。

清涼飲料水の衛生学的研究 (第2報)

II. 合成保存料について (1)

(昭和38年10月29日受理)

佐々木 清 司*1

Studies on Soft Drinks (II)

Part II Preservatives in Soft Drinks (1)

Kiyoshi SASAKI

(Osaka City Institute of Hygiene : 38 Kitaogi-machi, Kita-ku, Osaka)

The concentrations of preservatives in commercial soft drinks were measured, and their blending types were also investigated.

The results were as follows:

1. Dehydroacetic acid (DHA), benzoic acid (BA), and esters of *p*-hydroxybenzoic acid (POBA-Es) were observed in the ratio of 6 : 3 : 1, and their maximum concentrations were 0.21 g, 0.296 g, and 0.076 g per Kg respectively.

2. As to regarding blending types, there were 5 types, blending BA only (2.5%); DHA only (43.5%); mixtures of BA and DHA (38.7%); mixtures of DHA and POBA-Es (1.2%); mixtures of BA, DHA, and POBA-Es (13.8%) were observed in such percentages as bracketed figures.

(Received October, 29, 1963)

緒 言

前報¹⁾において清涼飲料水中の重金属についてのべたが、本報では清涼飲料水中の合成保存料の調査結果についてのべたい。

食品添加物公定書に記載されている保存料のうち、現在、清涼飲料水について使用が認められているものは、安息香酸およびそのナトリウム塩 (以下 BA と略記)、パラオキシン安息香酸のエチル、プロピル、ブチルエステル (POBA-Es)、およびデヒドロ酢酸とそのナトリウム塩 (DHA) の7品目、3種類である*2。

これら合成保存料の使用量は、使用基準によって定められているが²⁾、この範囲内の使用では十分な保存効果を期待できないものもあり、かつこれらの合成保存料を組合せた混合使用についての規定などもない。したがって混合使用の例も相当見受けられ、この目的のため混合製剤も数種市販されている。また許可品以外の保存料の使用も考えられる。

これら合成保存料の使用形態およびその使用量の実態を把握するため食品衛生学的に検討したのでつぎに報告する。

実験方法

試料：一般市民、業界からの依頼品および行政上の収去品を試料とし、昭和34年4月～昭和37年3月の3年間の試料数80件について集計した。なお、この試料には炭

*1 大阪市立衛生研究所：大阪市北区北扇町38

*2 昭和38年7月26日、これにパラオキシン安息香酸の *iso*-プロピル、*iso*-ブチル、*sec*-ブチルエステルが追加された。

酸含有飲料および天然果汁含有率30 v/v%以上の天然果汁は含まれていない。

試験法：現在食品中の合成保存料の定量法としては種々の方法^{3)~10)}があるが、本実験に際しては、日本薬学

会協定の衛生試験法の定量法¹¹⁾によった。

実験結果

1. 使用頻度について

各合成保存料の使用数を第1表に示した。

第1表 合成保存料の年度別使用数

年 度	昭 34		昭 35		昭 36		計	
合 成 保 存 料	試 料 数	基準超過 件 数	試 料 数	基準超過 件 数	試 料 数	基準超過 件 数	試 料 数	基準超過 件 数
BA	5(20.8%)	0	19(44.2%)	0	20(29.9%)	0	44(32.8%)	0
DHA	16(66.7%)	5(31.3%*)	23(53.5%)	2 (8.7%*)	39(58.2%)	6(15.4%*)	78(58.2%)	13(16.7%*)
POBA-Es	3(12.5%)	0	1 (2.3%)	0	8(11.9%)	0	12 (9.0%)	0
そ の 他	0	0	0	0	0	0	0	0
計	24(100%)	5(20.8%)	43(100%)	2 (4.7%)	67(100%)	6 (9.0%)	134(100%)	13 (9.7%)

$$* \frac{\text{基準超過件数}}{\text{試料数}} \times 100$$

各年度とも多少増減はあるが、DHA、BA、POBA-Esの使用比は大体6:3:1の割合になっている。また清涼飲料水に使用が認められていない他の保存料の使用例

は、1例も見られない。

2. 使用形態について

各合成保存料の使用形態を第2表に示した。

第2表 合成保存料の年度別使用形態

年 度	昭 34	昭 35	昭 36	計
単 独 使 用	0 [件]	1 (4.2%) [件]	1 (2.5%) [件]	2 (2.5%) [件]
BA	0 [件]	1 (4.2%) [件]	1 (2.5%) [件]	2 (2.5%) [件]
DHA	10 (62.5%) [5]	5 (20.8%) [5]	20 (50.0%) [3]	35 (43.8%) [8]
POBA-Es	0 [件]	0 [件]	0 [件]	0 [件]
そ の 他	0 [件]	0 [件]	0 [件]	0 [件]
混 合 使 用	3 (18.8%) [2]	17 (70.8%) [2]	11 (27.5%) [2]	31 (38.7%) [4]
BA+DHA	3 (18.8%) [2]	17 (70.8%) [2]	11 (27.5%) [2]	31 (38.7%) [4]
BA+POBA-Es	0 [件]	0 [件]	0 [件]	0 [件]
DHA+POBA-Es	1 (6.2%) [1]	0 [件]	0 [件]	1 (1.2%) [1]
BA+DHA+POBA-Es	2 (12.5%) [1]	1 (4.2%) [1]	8 (20.0%) [1]	11 (13.8%) [1]
計	16 (100%) [5]	24 (100%) [2]	40 (100%) [6]	80 (100%) [13]

[] 内数字は使用基準超過件数

単独使用は、DHA がほとんどであり、他に BA の2例があるにすぎない。

混合使用の場合は、全例に DHA が使用されており、これと POBA-Es の2剤混用1例以外は大半が BA との混用で、残りが DHA、BA、POBA-Es の3剤混用である。

使用形態は、DHA の単独使用が43.8%で一番多く、つぎに DHA と BA の2剤混用38.7%、ついで DHA、BA、POBA-Es の3剤混用13.8%となっている。使用基準超過使用例は、単独使用22.9%、2剤混用12.8%、3剤混用9.1%となっており、いずれも DHA の使用基準超過によるものである。

3. 検出量について

各合成保存料の検出量の分布状態を第1図に示した。

DHA は、幾分ひずんだ形となっているが、対数処理により正規分布となる。BA は完全な正規分布を示し、POBA-Es もほとんど正規分布となっている。

各保存料別の検出量を第3~8表に示した。

BA：使用基準の0.60 g/kg を超過するものは全然なく、全てがその半量以下の検出量を示し、最高値は0.296 gである。また0.15~0.20 gに強い例数の集中が見られる。平均値($\bar{x}$)、標準偏差(σ)、変動係数($C = \frac{\sigma}{\bar{x}}$)についてみても幾分36年度において例数のちらばりが少ないが、有意の差は認められない($F_0 > F_{(0.05)}$)。

POBA-Es：36年度において例数の増加と検出量の増大が見られるが、いずれも使用基準パラオキシ安息香酸(POBA)として0.10 g/kg 以下である。なお検出量の最高値は0.076 gである。

DHA: (第7, 8表その2に基準超過分をさらに分類したものを示した.)

各年度とも使用基準 (0.05 g/kg) の超過例があり, 34年度には31.3%と最も多く, 35年度 8.7%, 36年度 15.4%で経年的傾向は認められない. また34年度には基準の

4倍以上である0.21 gと3倍近い0.13 gが検出されているが, その後にはこのような極端な例は見られない. 分散の違いの比較からは, 34年度と35, 36両年度の間に高度の有意差 ($F_0 < F_{(10, 0.01)}$) が認められる.

使用形態別での使用基準超過例は 3剤混用9.1%, 2

第1図 合成保存料の分布状態

第3表 BA の年度別検出量 (g/kg)

検出量 年度	0.05未満	0.05 ~0.10	0.10 ~0.15	0.15 ~0.20	0.20 ~0.25	0.25 ~0.30	0.30 ~0.60	0.60 以上	$\bar{x}$	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$
昭 34	0(件)	1(件)	1(件)	2(件)	0(件)	1(件)	0(件)	0(件)	0.159 (n=5)	0.0614	0.386
昭 35	0	4	6	3	4	2	0	0	0.162 (n=19)	0.0611	0.378
昭 36	1	0	5	12	2	0	0	0	0.167 (n=20)	0.0387	0.232
計	1	5	12	17	6	3	0	0	0.164 (n=44)	0.0548	0.335

第4表 BA の使用形態別検出量 (g/kg)

検出量 使用形態	0.05未満	0.05 ~0.10	0.10 ~0.15	0.15 ~0.20	0.20 ~0.25	0.25 ~0.30	0.30 ~0.60	0.60 以上	$\bar{x}$	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$
単独使用	0(件)	0(件)	0(件)	1(件)	1(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0.200 (n=2)	—	—
2剤混用	0	4	9	11	4	3	0	0	0.167 (n=31)	0.0557	0.334
3剤混用	1	1	3	5	1	0	0	0	0.147 (n=11)	0.0523	0.354
計	1	5	12	17	6	3	0	0	0.164 (n=44)	0.0548	0.335

第5表 POBA-Es の年度別検出量 (g/kg, POBA として)

年度 \ 検出量	0.015 未 満	0.015 ～0.030	0.030 ～0.045	0.045 ～0.060	0.060 ～0.075	0.075 ～0.090	0.090 ～0.100	0.100 以 上	$\bar{x}$	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$
昭 34	1(件)	2(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0.019 (n=3)	0.0085	0.448
昭 35	0	1	0	0	0	0	0	0	— (n=1)	—	—
昭 36	1	0	3	2	1	1	0	0	0.043 (n=8)	0.0181	0.418
計	2	3	3	2	1	1	0	0	0.035 (n=12)	0.0195	0.559

第6表 POBA-Es の使用形態別検出量 (g/kg, POBA として)

使用形態 \ 検出量	0.015 未 満	0.015 ～0.030	0.030 ～0.045	0.045 ～0.060	0.060 ～0.075	0.075 ～0.090	0.090 ～0.100	0.100 以 上	$\bar{x}$	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$
単独使用	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	0(件)	—	—	—
2 剤混用	0	1	0	0	0	0	0	0	— (n=1)	—	—
3 剤混用	2	2	3	2	1	1	0	0	0.036 (n=11)	0.0202	0.566
計	2	3	3	2	1	1	0	0	0.035 (n=12)	0.0195	0.559

第7表 DHA の 年 度 別 検 出 量 (g/kg)

年度 \ 検出量	0.01未満	0.01 ～0.02	0.02 ～0.03	0.03 ～0.04	0.04 ～0.05	0.05以上	$\bar{x}$	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$	$\bar{x}'$
昭 34	0(件)	6(件)	3(件)	1(件)	1(件)	5(件)	0.047 (n=16)	0.0515	1.092	0.030
昭 35	2	8	6	3	2	2	0.026 (n=23)	0.0163	0.621	0.022
昭 36	7	11	6	6	3	6	0.029 (n=39)	0.0225	0.784	0.021
計	9	25	15	10	6	13	0.032 (n=78)	0.0306	0.967	0.023

(注) $\bar{x}'$: 対数変換による平均値を示した。

その 2

年度 \ 検出量	0.05～0.06	0.06～0.07	0.07～0.08	0.08～0.09	0.09～0.10	0.10～0.20	0.20以上
昭 34	0(件)	2(件)	1(件)	0(件)	0(件)	1(件)	1(件)
昭 35	1	0	1	0	0	0	0
昭 36	3	0	1	1	1	0	0
計	4	2	3	1	1	1	1

第8表 DHA の 使用 形 態 別 検 出 量 (g/kg)

使用形態 \ 検出量	0.01未満	0.01 ～0.02	0.02 ～0.03	0.03 ～0.04	0.04 ～0.05	0.05以上	$\bar{x}$	σ	$\frac{\sigma}{\bar{x}}$	$\bar{x}'$
単独使用	3(件)	13(件)	4(件)	4(件)	3(件)	8(件)	0.038 (n=35)	0.0405	1.066	0.025
2 剤混用	5	10	8	3	2	4	0.025 (n=32)	0.0171	0.677	0.020
3 剤混用	1	2	3	3	1	1	0.031 (n=11)	0.0182	0.590	0.026
計	9	25	15	10	6	13	0.032 (n=78)	0.0306	0.967	0.023

(注) $\bar{x}'$: 対数変換による平均値を示した。

使用形態	その 2 検出量						
	0.05~0.06	0.06~0.07	0.07~0.08	0.08~0.09	0.09~0.10	0.10~0.20	0.20以上
単 独 使 用	1(件)	2(件)	1(件)	1(件)	1(件)	1(件)	1(件)
2 剤 混 用	3	0	1	0	0	0	0
3 剤 混 用	0	0	1	0	0	0	0
計	4	2	3	1	1	1	1

剤混用12.8%，単独使用22.9%と混合の割合が減少するにつれて増加する傾向を示している。また0.06 g 以上の検出例のほとんどが単独使用の場合であるのは注目すべき点であろう。単独使用と混合使用の間の分散の違いにも有意差 ($F_0 < F_{(0.05)}$) が認められる。また、変動係

数の大小からも超過例の多少および極端例の存在がうかがい知られる。なお例数の集中は0.01~0.02 g に著しい。

BA, POBA-Es, DHA の分布の95% 範囲および母平均の95%信頼限界を第9表に示した。

第9表 母平均と分布範囲

	BA (g/kg)	POBA-Es(g/kg, POBA として)	DHA (g/kg)
平 均 値	$\bar{x}=0.164$ (n=44)	$\bar{x}=0.035$ (n=12)	$\bar{x}'=0.023$ (n=78)
母平均の95%信頼限界	0.146~0.181	0.021~0.048	0.019~0.028
分布の95%範囲	0.056~0.272	-0.003~0.074	0.005~0.106

(注) $\bar{x}'$ DHA のみは対数変換したものについて示した。

4. 相関関係について

これら各保存料間の相関を調べ散布図と相関係数を第2~5図に示した。

POBA-Es と BA は第2図のごとく信頼度99%で強い相関にある。また第3図の POBA-Es と DHA の間にも信頼度99%で相関があるが係数は幾分低くなっている。

第2図 POBA-Es と BA の相関

第3図 POBA-Es と DHA の相関

第4図 DHA と BA の相関 (2剤混用)

第5図 DHA と BA の相関 (3剤混用)

第4図のごとく、2剤混用の場合のDHAとBA間には相関はほとんど考えられない。しかし第5図の3剤混用の場合では、95%信頼度で相関が成立する。

考 察

清涼飲料水、とくにジュース類中の発酵微生物などに対する各合成保存料の有効濃度は、BAはナトリウム塩として0.1%、POBA-Esはブチルエステルとして0.01~0.025%、DHAはナトリウム塩として0.006~0.0125%とされている¹¹⁾¹²⁾。

BA、POBA-Esにおいて単独使用例が少ない点、また使用基準の超過例のないことは、上記のごとくそれぞれの有効濃度が使用基準量より高く、このため使用基準内の単独使用では充分効果が期待できないためであろう。さらに使用量を多くすると、BA独特の味が強く感じられ、POBA-Esも舌がしびれるような味を残し、かつ溶解性も悪いことによると考えられる。このため使用量を少なくして混合使用の形式に移行するものと思われる。

DHAは、使用基準一ばいの使用であれば、幾分阻止効果が期待できるため、このものの単独使用が多いと考えられる。さらにこのものを多量に使用しても、味などに影響しない点、また溶解性の点などから、ともすれば多量に使用される傾向があり、これが使用基準超過の多い原因と考えられる。

またPOBA-EsとBAおよびDHAの3者間に相関が成立することは、これら3剤の混合使用が同一混合比をもって行なわれていることを示し、極言すれば3剤混合使用例の大部分が混合製剤の形のものを用いているためと考えられる。他方DHAとBAの2剤混合使用の場合に相関が考えられないことは、この2者の混合は無作的に行なわれているためと考えられる。

以上の結果よりPOBA-Es、BAは今後も清涼飲料水に単独かつ高濃度で使用されることはあまり考えられず、混合製剤による3剤混用の形式が多くなるものと推測される。

総 括

食品添加物として、使用が許可されている合成保存料について、昭和34年4月から昭和37年3月の3年間、清涼飲料水における使用実態を調べた。

その結果、BAの単独使用2.5%、DHAの単独使用43.8%、両者の混合使用38.7%、DHAとPOBA-Esの混合使用1.2%、これら3者の混合使用13.8%であった。そのうち使用基準量を越えるものは、DHAの単独使用において22.9%、BAとDHA併用のうちDHAの12.8%、また3者混合使用のうちDHAの9.1%である。BAおよびPOBA-Esにおいては、使用基準を越えるものは見られなかった。

これら使用形態の成因は各保存料の効力と使用基準との関係, また使用基準超過の問題は各保存料の特性の相互関係によるものと考えられる。

その他規定外の保存料使用の例などは見られなかった。

本報の要旨は日本食品衛生学会第6回学術講演会(昭和38年10月25日, 大阪)で発表。

文 献

- 1) 佐々木清司: 生活衛生 6, 206 (1962).
- 2) 食品添加物公定書 (第1版) 18, (1960) 日本食品衛生協会.
- 3) 厚生省編: 食品衛生検査指針Ⅱ, 保存料検査法 (1963) 日本公衆衛生協会.
- 4) 日本薬学会編: 衛生試験法註解 68, 72, 102,

(1956) 金原出版.

- 5) 芝崎勲他: 発酵工学. 35, 282 (1957).
- 6) 中村幸男: 第14回日本薬学大会講演要旨 340 (1961).
- 7) C. Halver, V. Dame: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 43, 593 (1960).
- 8) 川城巖他: 衛生試報. 70, 41 (1952).
- 9) C. F. Bruening: J. Assoc. Offic. Agr. Chemists 36, 744, 1029 (1953).
- 10) 今井寛, 岡 智: 農化. 30, 747 (1956).
- 11) “ソフト・ドリンクス” (第1版) 173 (1962) 光琳書店.
- 12) 岡村一弘他: “食品添加物の使用法” 187 (1963) 食品と科学社.