

消食基第 87 号
令和 8 年 2 月 17 日

内閣府食品安全委員会事務局評価第一課長 殿

消費者庁食品衛生基準審査課長
(公 印 省 略)

食品健康影響評価に係る補足資料の提出について

令和 4 年 12 月 1 日付け厚生労働省発生食 1201 第 1 号をもって厚生労働大臣から食品安全委員会委員長宛てに意見を求めた亜塩素酸水について、今般、申請企業から追加資料の提出がありましたので、食品健康影響評価に係る補足資料として、別添のとおり資料を提出いたします。

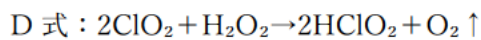
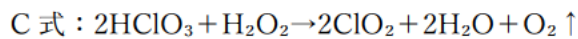
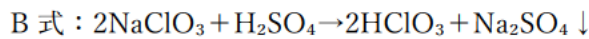
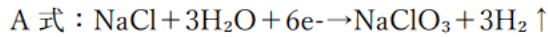
なお、本資料については、当庁においては公表していない資料であることを踏まえ、取扱いにご留意いただきたい旨を申し添えます。

【亜塩素酸イオン・塩素酸イオン・臭素酸イオンについて】

亜塩素酸水の製造方法は、

『飽和塩化ナトリウム溶液に塩酸を加え、酸性条件下で、無隔膜電解槽（隔膜で隔てられていない陽極及び陰極で構成されたものをいう。）内で電解して得られる水溶液（A）に、硫酸を加えて強酸性とし（B）、生成する塩素酸に過酸化水素水を加えて反応させて得られる（C,D）水溶液である。』

<反応式>



従って、亜塩素酸水中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）は、原料である塩化ナトリウム中に含まれている臭化物（ Br^- ）が電気分解によって生成される。

そこで、異なる臭化物（ Br^- ）量含有している塩化ナトリウムを原料に用いて、飽和食塩水を調製し、この飽和食塩水を電気分解にかけて亜塩素酸水を製造した場合、塩化ナトリウム中の臭化物（ Br^- ）量と亜塩素酸水中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度は相関関係にあるということが判った。（C1：亜塩素酸水の製造方法①）

その結果、亜塩素酸水の原料である塩化ナトリウム中の臭化物（ Br^- ）の量を規制されることになり、製造基準『亜塩素酸水を製造する場合、原料として用いる塩化ナトリウムは、日本薬局方塩化ナトリウム又はその規格を満たすもの（臭化物（ Br^- ）含有量が $100 \mu\text{g/g}$ （100ppm）以下）でなければならない。』と定められた。

なお、亜塩素酸水原液（含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として $4.0\sim 6.0\%$ （40,000～60,000 ppm）中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度を直接測定することはできない。

従って、含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 0.04% （400 ppm）[100～150 倍]に希釈した亜塩素酸水希釈液中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度を測定し、そこから算出している。その結果、 $29\sim 126 \mu\text{g/g}$ の臭化物（ Br^- ）量含有している塩化ナトリウムを用いて、調整した飽和食塩水から製造される亜塩素酸水原液（含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として $4.0\sim 6.0\%$ （40,000～60,000ppm）中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の推定最大濃度は XXXXXXXXXX ng/g であり、凡そ 500ng/g （500 ppb）になると推定された。

（C1：亜塩素酸水の製造方法②）

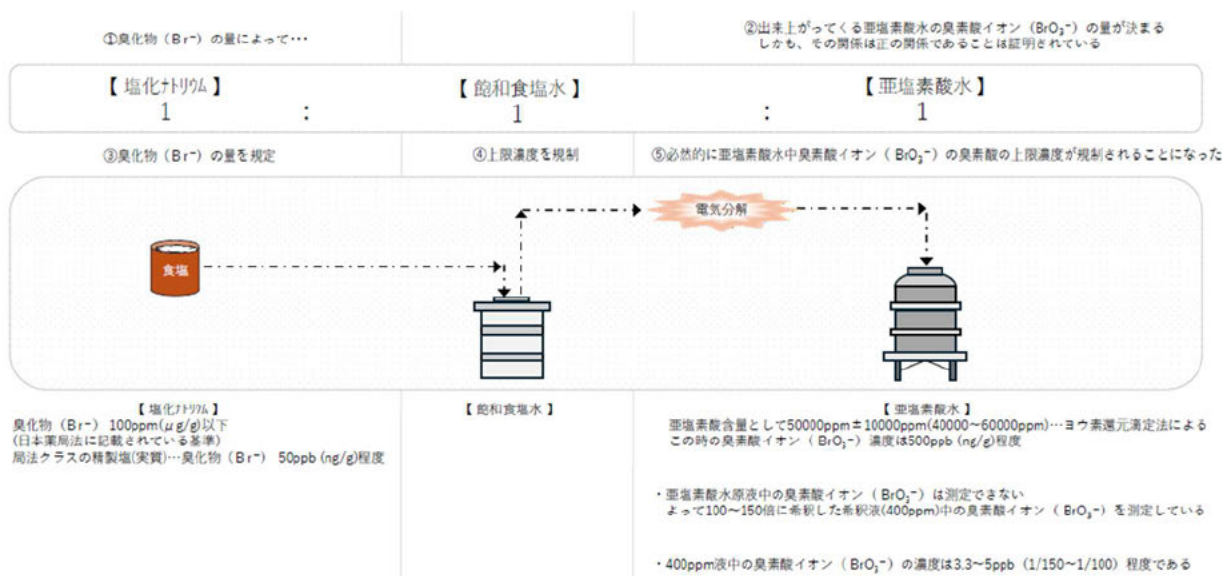
塩化ナトリウム中の臭化物（ Br^- ）量 [$\mu\text{g/g}$]	0.04%（400 ppm）亜塩素酸水中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の推定最大濃度 [ng/g]	亜塩素酸水含量 [%]	亜塩素酸水原液中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の推定最大濃度 [ng/g]
320	21.30	4.0591	XXXXXXXXXX
200	12.00	4.0600	XXXXXXXXXX
126	4.07	4.0530	XXXXXXXXXX
50	5.30	4.1141	XXXXXXXXXX
29	3.38	4.0741	XXXXXXXXXX

よって、亜塩素酸水原液（含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 4.0~6.0%（40,000~60,000 ppm）中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の最大濃度は、凡そ 500 ng/g（500 ppb）であり、又、結果的に高含量の亜塩素酸水を用いて希釈した液の方が亜塩素酸水中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度は低くなる。（Cl：亜塩素酸水の製造方法③）

塩化ナトリウム中の臭化物（ Br^- ）量 [$\mu\text{g/g}$]	出来上がった亜塩素酸水含量 [%]	亜塩素酸水原液中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の推定最大濃度 [ng/g]	0.04%（400 ppm）亜塩素酸水中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度 [ng/g]
0~100	4.0	500	5.0
0~100	5.0	500	4.0
0~100	6.0	500	3.3

そこで、亜塩素酸水の含量を、新規申請当初の『含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 1.0~6.0%』からを、『含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 4.0~6.0%』へと下限濃度を引き上げ、規格基準を規制することによって、含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 0.04%（400 ppm）亜塩素酸水中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度も規制されることになった。

以上の通り、亜塩素酸水の原料である塩化ナトリウム中の臭化物（ Br^- ）の量を「日本薬局方塩化ナトリウム又はその規格を満たすもの（臭化物（ Br^- ）含有量が 100 $\mu\text{g/g}$ （100ppm）以下）でなければならない」と定められたこと、及び、亜塩素酸水の含量を「含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 4.0~6.0%である」に下限濃度が引き上げられ規制された結果、この製造基準に適合した塩化ナトリウム：1 に対して、調整した飽和食塩水：1 から製造される含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 4.0~6.0%（40,000~60,000 ppm）の亜塩素酸水原液：1 が出来上がり、この亜塩素酸水原液（含量 亜塩素酸（ $\text{HClO}_2=68.46$ ）として 4.0~6.0%（40,000~60,000 ppm）中の臭素酸イオン（ BrO_3^- ）の濃度は一定濃度（凡そ 500 ng/g（500 ppb））になる。



次に、原液の亜塩素酸水中の臭素酸イオン (BrO_3^-) の濃度は臭素酸イオン (BrO_3^-) の溶解度に比べて圧倒的に少なく、亜塩素酸イオン (ClO_2^-) や、塩素酸イオン (ClO_3^-) よりも酸解離定数が高く、他に解離性及び酸化性が強く、濃縮性が低い物質であるとされている^{C2}。なお、原液の亜塩素酸水を一定倍率で希釈した場合、亜塩素酸水中の塩素酸イオン (ClO_3^-) の濃度も、臭素酸イオン (BrO_3^-) の濃度も、同じく一定の希釈倍率で希釈されることになる。従って、400 ppm 亜塩素酸水当たりの塩素酸イオン (ClO_3^-) の推定最大濃度や、臭素酸イオン (BrO_3^-) の推定最大濃度は、亜塩素酸イオン (ClO_2^-) の濃度に対して一定の比率であり、この比率が変わることは決していない。^(C1: 亜塩素酸水の製造方法④)

	亜塩素酸イオン(ClO_2^-)の濃度	塩素酸イオン(ClO_3^-)の濃度	臭素酸イオン(BrO_3^-)の濃度
溶解度 (20~25℃)	約>75.8%(758,000 ppm)	約>40%(400,000 ppm)	約 7.5%(75,000 ppm)
酸解離定数	約 1.1×10^{-2}	約 1.0×10^0	約 2.3×10^{10}
亜塩素酸水中の各濃度 (400 ppm 亜塩素酸水あたり の各推定最大濃度)	40,000~60,000 ppm(4.0~6.0%) (400 ppm/400 ppm 亜塩素酸水)	約 400 ppm (400 ppm/400 ppm 亜塩素酸水)	500 ppb (5 ppb/400 ppm 亜塩素酸水)
10 倍希釈した亜塩素酸水中の 各濃度 (400 ppm 亜塩素酸水あたり の各推定最大濃度)	4,000~6,000 ppm(0.4~0.6%) (400 ppm/400 ppm 亜塩素酸水)	約 40 ppm (40 ppm/400 ppm 亜塩素酸水)	50 ppb (5 ppb/400 ppm 亜塩素酸水)

この内容を踏まえて、対象食品群を亜塩素酸水を用いて従来通り、もしくは新たな殺菌処理方法で殺菌処理した時、この殺菌処理液である亜塩素酸水が 100% (全量)対象食品群中に吸収されたと仮定する。但し、使用基準には、使用した亜塩素酸水は「最終製品完成前に分解し、又は除去しなければならない」と定められている。その為、対象食品群中の亜塩素酸イオン(ClO_2^-)が全て水道水に置換 (水洗) されるまで、水道水 (製造用水) を用いて置換 (水洗) する必要があるが生じる。

そして、水道水中には各種各々のイオンが含まれており、亜塩素酸イオン (ClO_2^-) と塩素酸イオン (ClO_3^-) は最大 0.6ppm、臭素酸イオン (BrO_3^-) は最大 10 ppb 含まれている。その為、対象食品群中の亜塩素酸水が、全て (完全に) 水道水に置換 (水洗) されたとした場合、対象食品群中の亜塩素酸イオン (ClO_2^-) と塩素酸イオン (ClO_3^-) は最大 0.6ppm、臭素酸イオン (BrO_3^-) は 10 ppb になり、この 0.6ppm と 10ppb が、対象食品群中に全て吸収されることが最大リスク濃度であると考えられる。

なお、使用基準がある亜塩素酸水を用いて、従来通り、もしくは新たな殺菌処理方法で殺菌処理し、そのあと水道水で置換 (水洗) する際、亜塩素酸水使用業者は、『厚生食基発 0308 第 1 号 厚生食監発 0308 第 1 号「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」の改正について(令和 6 年 3 月 8 日) 別添 1 食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン』において既に評価されている『薬生食基発 0624 第 1 号 厚生食監発 0624 第 1 号「食品中の食品添加物分析法」の改正について (令和 3 年 6 月 24 日) 別添 3 亜塩素酸ナトリウム』に準じて、対象食品群中に亜塩素酸イオン (ClO_2^-) が残って (残留して) いないか (検出限界以下であるか) どうかを確認しなければならないと義務付けられている。^{C3) C4)}

そのため、対象食品群中の亜塩素酸イオン (ClO_2^-) が、水道水の水質基準の目標値として定めている亜塩素酸イオン (ClO_2^-) の値 (0.6ppm) よりも低いもしくは同等であると確認が取れていれば、先に述べた通り、亜塩素酸イオン (ClO_2^-) よりも解離定数が高く、濃縮性が低い臭素酸イオン (BrO_3^-) は、水道水の水質基準の基準値として定めている臭素酸イオン (BrO_3^-) の値 (10ppb) と同等もしくはそれ以下にまで置換 (水洗) されていると言える。

しかも我々は、この対象食品群中の亜塩素酸イオン (ClO_2^-) が、水道水の水質基準の目標値として定めている亜塩素酸イオン (ClO_2^-) の値 (0.6ppm) と同等もしくはそれ以下に置換 (水洗) されている

ことが確認出来ている対象食品群を検体（洗い出したもの、もしくはすりつぶしたもの）に用いて各種各々のイオンの残留（吸収）性を確認試験で確認している。^{C5~C13}

その結果、全ての対象食品群が検出（定量）下限未満であり、水道水の水質基準（最大）濃度以下であった。なお、このあと行われている添加回収試験においては、水道水中に含まれる対象物質を除外することを目的として、イオン交換水を用いている。その為、水道水の品質基準よりも低い検出（定量）下限値を設定し、確認（測定）することが出来る。^{C14~C16}

よって、各々の方法にて殺菌処理したあと、使用基準を遵守して置換（水洗）した場合、対象食品群中に吸収された各種各々のイオンの推定最大（最大リスク）濃度は、水道水の水質基準(最大)濃度と同濃度である。^(C1：亜塩素酸水の製造方法⑤)

	亜塩素酸イオン(ClO ₂ ⁻)の濃度	塩素酸イオン(ClO ₃ ⁻)の濃度	臭素酸イオン(BrO ₃ ⁻)の濃度
対象食品群中に吸収された各濃度(400 ppm 亜塩素酸水あたりの各推定濃度)	40,000 ppm (40,000 ppm/400 ppm 亜塩素酸水)	■■■■ ppm (■■■■ ppm/400 ppm 亜塩素酸水)	500 ppb (5 ppb/400 ppm 亜塩素酸水)
全て(完全に)水道水で置換(水洗)された時の各対象食品群中に吸収された各推定最大濃度*	0.6 ppm [mg/kg]	0.6 ppm [mg/kg]	10 ppb [μg/kg]
残留(吸収)性確認試験で得られた各対象食品群中に吸収された各濃度(添加回収試験によって、検出(定量)下限値を設定)	■■■■ ppm [mg/kg]未満 (定量下限値未満)	■■■■ ppm [mg/kg]未満 (定量下限値未満)	■■■■ ppb [μg/kg]未満 (検出下限値未満)

※水道法第4条における水質基準に基づく基準濃度を記載^{C17}

その上で、亜塩素酸イオン (ClO₂⁻)、塩素酸イオン (ClO₃⁻)、臭素酸イオン (BrO₃⁻) が対象食品群中に吸収された推定最大（最大リスク）濃度から TMDI（理論最大1日摂取量）を算出し、ADI（許容1日摂取量）もしくは、10⁻⁵発がんリスクレベルと比較してみることにした。

尚、この時の亜塩素酸イオン (ClO₂⁻) は、添加回収試験並びに残留性確認試験の結果から、最大濃度を「0.6 ppm [mg/kg]」と考えた。そして、「亜塩素酸ナトリウム添加物評価書（第4版）」^{C18}及び「亜塩素酸水添加物評価書（第2版）」^{C19}に用いた最大検出（定量）限界値を設定して比較した。

この場合、過大な見積もりとなる可能性はあるが、いずれも、より高い方の検出(定量)限界値の値を採用されていた為、『米(精白米)』、『豆類』、『野菜類』、『果実類』、『藻類』、『魚介類』は「1mg/kg」に設定し、『肉類』は「5mg/kg」に設定した。また、対象食品群中に吸収された塩素酸イオン(ClO₃⁻)及び臭素酸イオン(BrO₃⁻)は、水道水の水質基準値に基づく基準(最大)濃度を最大リスクとして設定した。

^(C1：亜塩素酸水の製造方法⑥)

対象食品群	1日摂取量 (kg/日)	日本人の 平均体重(kg) ^{※3}	対象食品中に吸収された推定最大(最大リスク)濃度			TMDI(理論最大1日摂取量)値		
			亜塩素酸イオン(ClO ₂ ⁻)	塩素酸イオン(ClO ₃ ⁻)	臭素酸イオン(BrO ₃ ⁻)	亜塩素酸イオン(ClO ₂ ⁻)	塩素酸イオン(ClO ₃ ⁻)	臭素酸イオン(BrO ₃ ⁻)
米(精白米)	0.137287	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
豆類	0.055400	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
野菜類 (きのこを除く)	0.247000	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
きのこ類	0.013600	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
果実類	0.088400	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
藻類	0.009800	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
魚介類	0.058400	55.1	1 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
肉類	0.107100	55.1	5 mg/kg ^{※1}	0.6 mg/kg ^{※2}	10 μg/kg ^{※2}			
合計 ^{※2}						mg/kg-体重/日	mg/kg-体重/日	μg/kg-体重/日
ADi値						∧	∧	∧
または 10 ⁻⁵ 発がん リスクレベル						0.029 mg/kg-体重/日	0.01 mg/kg-体重/日	0.357 μg/kg-体重/日

※1 「亜塩素酸ナトリウム添加物評価書(第4版)」^{C18}及び「亜塩素酸水添加物評価書(第2版)」^{C19}に用いた、最大検出(定量)限界値を設定した。
 ※2 水道法第4条における水道水の水質基準値に基づく基準(最大)濃度^{C17}を設定した。
 ※3 平成26年2月、厚労省薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会^{C20}において、農薬や動物用医薬品などの暴露評価に用いる平均体重を「国民平均:55.1kg」と設定している為、55.1kgに設定した。

※安全性評価_令和5年国民健康・栄養調査報告
 第1部 栄養摂取状況調査の結果^{C21}を使用

その結果、どの対象物質も ADI よりも低く、10⁻⁵発がんリスクレベルよりも下回っていることが判った。よって、使用基準を遵守して置換(水洗)したのち、亜塩素酸イオン(ClO₂⁻)が残留(検出限界以下)していないことの確認が取れていれば、亜塩素酸水で殺菌処理された対象食品群を摂取したとしても安全だと考える。(C1: 亜塩素酸水の製造方法⑥)

<引用文献>

- C1) 亜塩素酸水の製造方法①～⑥
- C2) 浄水における臭素酸のリスク評価と生成の制御に関する研究
- C3) 厚生食基発 0308 第 1 号 厚生食監発 0308 第 1 号「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」の改正について(令和 6 年 3 月 8 日) 別添 1 食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン』
- C4) 薬生食基発 0624 第 1 号 厚生食監発 0624 第 1 号「食品中の食品添加物分析法」の改正について (令和 3 年 6 月 24 日) 別添 3 亜塩素酸ナトリウム
- C5) 対象食品中の臭素酸の残留性確認試験②
- C6) 対象食品群中 (きのこ、豆、精白米) の残留性確認試験
- C7) 引用文献 45 対象食品群の残留性確認試験 (野菜類)
- C8) 引用文献 46 対象食品群の残留性確認試験 (穀類 (米・加工品))
- C9) 引用文献 47 対象食品群の残留性確認試験 (肉類)
- C10) 引用文献 48 対象食品群の残留性確認試験 (豆類)
- C11) 引用文献 49 対象食品群の残留性確認試験 (魚介類)
- C12) 引用文献 50 対象食品群の残留性確認試験 (藻類)
- C13) 引用文献 51 対象食品群の残留性確認試験 (果実類)
- C14) 対象食品中の臭素酸の添加回収試験③
- C15) 対象食品群中の塩素酸イオンの添加回収試験
- C16) 対象食品群中の亜塩素酸イオンの添加回収試験
- C17) 水質基準項目 (環境省)
- C18) 亜塩素酸ナトリウム添加物評価書 (第 4 版)
- C19) 亜塩素酸水添加物評価書 (第 2 版)
- C20) 食品健康影響評価に用いる平均体重の変更について
(平成 26 年 3 月 31 日 食品安全委員会決定)
- C21) 令和 5 年国民健康・栄養調査報告 第 1 部 栄養摂取状況調査の結果

トリハロメタンの生成について

「亜塩素酸水」は対象食品群の殺菌を目的として、従来の使用方法に加えてバッチ式による殺菌、表面殺菌又は噴霧殺菌で使用されることを想定しており、又、使用後は、使用基準「使用した亜塩素酸水は、最終食品完成前に分解し、又は除去しなければならない」を遵守するべく、水道水を用いて置換（水洗）することになっている。その為、対象食品群の殺菌を目的として使用される「次亜塩素酸水」や「亜塩素酸ナトリウム」等についても、同様の方法（置換（水洗））で使用されている。

なお、次亜塩素酸水によるトリハロメタンの生成については、添加物評価書「次亜塩素酸水」（2007年）において、「微酸性次亜塩素酸水で処理した食品中のトリハロメタン量は、水道水処理の場合の約1/4程度であり、次亜塩素酸ナトリウム処理と比較しても低い値を示したことから、食品中へのトリハロメタン残存量は低いと考えられる。（原文引用）」と報告されている^(D1)。また、添加物評価書「亜塩素酸水（第2版）」（2012年）の評価に際して提出した「第52回添加物専門調査会（2007年12月25日）資料2-4：亜塩素酸水 トリハロメタン等の生成について（要請事業者提出資料）」では、亜塩素酸水（pH5.5、有効塩素濃度100 mg/kg）に10分間浸漬後、さらに10分間すすぎ洗いしたレタスを被験物質として測定した結果、食品中のトリハロメタン量は水道水の1/10以下であり、「『亜塩素酸水』を用いた食品中にトリハロメタンが残存する可能性はない、又は極めて低い」と報告されている^(D2)。

また更に、亜塩素酸ナトリウム（ NaClO_2 ）のpHを酸性に調整し、主たる有効成分を亜塩素酸（ HClO_2 ）又は二酸化塩素（ ClO_2 ）とするASC（酸性亜塩素酸ナトリウム液）の使用を想定した亜塩素酸ナトリウムの使用基準改正時における第147回食品安全委員会添加物専門調査会で実施された食品健康影響評価では、佐藤専門参考人より、「トリハロメタンについて確認したところ、亜塩素酸や二酸化塩素は酸化剤として作用し、トリハロメタンは生成しにくいことがJECFAにも記載されているため、追加のデータは必要ないとする（原文引用）」との意見が示されている。^(D3)

これらの経緯から、添加物評価書「亜塩素酸ナトリウム（第4版）」（2015年）においては、「JECFA（2008）によれば、ASCから生成された二酸化塩素は酸化剤として働くため、亜塩素酸イオン及び塩素酸イオン以外の副生成物やトリハロメタンは生成しないとされている。（原文引用）」との記載が追記され、評価されている。^(D4)

これらの知見を踏まえて、殺菌液と食品が接触した際に生成するトリハロメタンに関する試験では、水道水のみで処理した対象食品群中のトリハロメタン量を対照とし、殺菌液で処理した対象食品群中のトリハロメタン量とを比較することにより、トリハロメタンの生成及び残留の有無

が評価されてきた。

以上のことから、本件においても、これまで確認されてきた評価方法に基づき、対象食品群の1つである野菜（レタス等）を用いて試験を実施する予定にしている。具体的には、亜塩素酸水原液（40,000 ppm 製品）で15分間表面（浸漬）殺菌を行った後、亜塩素酸水（亜塩素酸イオン）が除去されるまで水道水による置換（水洗）〔目安時間：30分間〕処理を実施した野菜（レタス等）を試料とし、ヘッドスペースーガスクロマトグラフ質量分析法（HS-GC/MS）により、総トリハロメタン（クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブromoホルムの4種）を測定する。ここで得られた測定結果を水道水のみで処理した対照検体の測定結果と比較することにより、亜塩素酸水と対象食品群が接触した際のトリハロメタン生成の有無を確認し、その結果を報告する予定にしている。

なお、他の物質（亜塩素酸イオン、塩素酸イオン、臭素酸イオン）に関する残留性確認試験との条件を統一することにより、全物質の残留性及び副生成物の有無の相関関係を把握することを目的として、使用基準案に記載する申請濃度よりも高い過量の濃度による確認試験を行うことを想定している。

加えて、食品中のトリハロメタンを直接定量する方法（定量的評価方法）については、公定法として確立された方法は存在しておらず、申請事業者が独自に定量方法を確立することは困難だと考える。よって、上記の定性試験を実施し、その結果を資料として提出しようと考えている。

引用文献

- D1 添加物評価書「次亜塩素酸水」（2007年）
- D2 第52回添加物専門調査会（2007年12月25日）
資料2-4：亜塩素酸水 トリハロメタン等の生成について（要請事業者提出資料）
- D3 第147回食品安全委員会添加物専門調査会議事録
- D4 添加物評価書「亜塩素酸ナトリウム（第4版）」（2015年）

ラジカルの生成について

「亜塩素酸水」は対象食品群の殺菌を目的として、従来の使用方法に加えてバッチ式による殺菌、表面殺菌又は噴霧殺菌で使用されることを想定しており、又、使用後は、使用基準「使用した亜塩素酸水は、最終食品完成前に分解し、又は除去しなければならない」を遵守するべく、水道水を用いて置換（水洗）することになっている。

申請時に提出した「アスコルビン酸を消費するラジカルの生成確認試験」^(E1)は、「食品中のビタミン測定方法」^(E2)に基づき試験を実施した。なお、本試験では、野菜（キャベツとマッシュルーム）を用いて、亜塩素酸水原液（ ppm）で10分間表面（浸漬）殺菌を行った後、亜塩素酸水（亜塩素酸イオン）が除去されるまでの30分間、水道水にて置換（水洗）させた試料を用いて、総アスコルビン酸量及び酸化型アスコルビン酸（デヒドロアスコルビン酸）量を測定し、両者の差を、還元型アスコルビン酸（L-アスコルビン酸）量として算出した。

但し、水道水による置換（水洗）処理条件は、『健生食基発 0308 第1号 健生食監発 0308 第1号「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第2版 食品中の食品添加物分析法」の改正について（令和6年3月8日）別添1 食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」^(E3)において既に評価されている『薬生食基発 0624 第1号 健生食監発 0624 第1号「食品中の食品添加物分析法」の改正について（令和3年6月24日）別添3 亜塩素酸ナトリウム』^(E4)（なお、本試験は『第2版 食品中の食品添加物分析法(2000)』^(E5)に準じて実施した。）に基づき亜塩素酸イオンを測定し、対象食品群中の亜塩素酸イオンが定量限界以下になることが確認できている置換（水洗）条件下において実施した。

また、検量線は、還元型アスコルビン酸（L-アスコルビン酸）に、インドフェノール（ラジカル液）を添加し、その全量を酸化型アスコルビン酸（デヒドロアスコルビン酸）に変換した標準液を用いて作成した。

その結果、イオン交換水で処理した対照検体（置換（水洗）処理は水道水を使用）と、亜塩素酸水で処理した被検体とを比較してみたが、総アスコルビン酸量及び酸化型アスコルビン酸（デヒドロアスコルビン酸）量に差は認められなかった。従って、還元型アスコルビン酸（L-アスコルビン酸）量にもその差は認められず、亜塩素酸水と食品が接触することによって、アスコルビン酸を消費するラジカルが生成される可能性はないと判断した。

一方、食品安全委員会より、上記「アスコルビン酸を消費するラジカルの生成確認試験」の分析方法について、バリデーションの実施を求められたことから、分析バリデーションを試みた。

まず、対象食品群（キャベツやきのこ）を用いた添加回収試験を実施するに先立ち、「アスコルビン酸を消費するラジカルの生成確認試験」において食品中から測定された総アスコルビン酸量、酸化型アスコルビン酸（デヒドロアスコルビン酸）量並びに還元型アスコルビン酸（L-アス

コルビン酸) 量に相当する濃度範囲 (0.5、2.0、 10.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$) において、その真度と精度を確認した。その結果、酸化型アスコルビン酸 (デヒドロアスコルビン酸) 又は還元型アスコルビン酸 (L-アスコルビン酸) を単独成分として測定した時には、当該濃度範囲なら正確な測定は可能であることを確認できた。

そこで、対象食品群中には、もともと酸化型アスコルビン酸 (デヒドロアスコルビン酸) 及び還元型アスコルビン酸 (L-アスコルビン酸) が混在しているため、いずれかを任意量添加した場合でも、両者の存在比率が変化しないのかどうかを確認するという目的で、両者を [REDACTED] で混合した標準溶液を調製してみたが、pH 等の影響により、想定した存在比率に調整することはできなかった。

そこで、 [REDACTED]

[REDACTED]

E6

従って、食品中に、酸化型アスコルビン酸 (デヒドロアスコルビン酸) 量もしくは還元型アスコルビン酸 (L-アスコルビン酸) 量を添加した場合、総アスコルビン酸量として評価出来る可能性はあるものの、食品中において任意の比率で酸化型アスコルビン酸 (デヒドロアスコルビン酸) 量及び還元型アスコルビン酸 (L-アスコルビン酸) 量を調整することは困難であり、本試験方法のバリデーションを行うことはできないと判断した。しかも、食品中に発生したラジカルを定量的に評価できる分析方法については、公定法が存在せず、申請事業者が独自に定量方法を確立することは困難だと考えている。

なお、添加物評価書「次亜塩素酸水」(2007年)^(E7)及び添加物評価書「亜塩素酸水(第2版)」(2012年)^(E8)においては、トリハロメタンの生成評価と同様に、水道水のみで処理した対照検体との比較により、亜塩素酸水と対象食品群が接触した際のラジカル生成の有無を確認するにとどまっている。

以上のことから、「アスコルビン酸を消費するラジカルの生成確認試験」の結果に基づき、亜塩素酸水を用いて対象食品群を処理した場合においても、生体影響を引き起こすレベルのラジカル(活性酸素種)が、食品中に発生する可能性が低いことを評価することは可能だと考える。

引用文献

- E1 アスコルビン酸を消費するラジカルの生成確認試験
- E2 食品中のビタミン測定方法
- E3 厚生食基発 0308 第 1 号 厚生食監発 0308 第 1 号「食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン」の作成及び「第 2 版 食品中の食品添加物分析法」の改正について（令和 6 年 3 月 8 日）別添 1 食品中の食品添加物分析法の妥当性確認ガイドライン』
- E4 薬生食基発 0624 第 1 号 厚生食監発 0624 第 1 号「食品中の食品添加物分析法」の改正について（令和 3 年 6 月 24 日）別添 3 亜塩素酸ナトリウム
- E5 第 2 版 食品中の食品添加物分析法(2000)
- E6 アスコルビン酸を消費するラジカルの生成確認に関する分析バリデーション試験
- E7 添加物評価書「次亜塩素酸水」（2007 年）
- E8 添加物評価書「亜塩素酸水（第 2 版）」（2012 年）