

防かび剤(OPP, DP, TBZ, IMZ)の摂取量について

Daily Intake of Fungicides (OPP,DP,TBZ,IMZ) from Processed Foods

石川順子

安永 恵

氏家あけみ

西岡千鶴

Junko ISHIKAWA

Megumi YASUNAGA

Akemi UJIKE

Chizuru NISHIOKA

要 旨

食品添加物を含む食品の安全性を確保するため、厚生労働省の委託研究として「食品添加物一日摂取量調査」をマーケットバスケット方式により実施している。平成20年度は、加工食品由来の防かび剤(OPP, DP, TBZ, IMZ)について調査を実施したが、4種類の防かび剤のいずれも検出されなかった。検査方法については脂肪分や糖分の多い食品については検討が必要と思われた。また、香川県内に流通している輸入果実を対象に、防かび剤等の実態調査を行った。その結果、防かび剤が検出されたが、その濃度は使用基準よりいずれも低く、一日摂取許容量と比較しても安全性に問題はなかった。

キーワード：食品添加物一日摂取量 マーケットバスケット方式 防かび剤

I はじめに

食品添加物を含む食品の安全性を確保するため、厚生労働省では「食品添加物一日摂取量調査」がマーケットバスケット方式により実施されている。この調査は、国立医薬品食品衛生研究所を中心に、全国6機関(札幌市衛生研究所、仙台市衛生研究所、東京都健康安全研究センター、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)が協力して実施している。平成20年度は摂取量調査用食品リストが変更されたことから平成16年度に引き続き、再度、防かび剤(オルトフェニルフェノール(以下OPP)、ジフェニル(以下DP)、チアベンダゾール(以下TBZ)、イマザリル(以下IMZ))の摂取量について調査を行った。また、香川県内に流通している輸入果実を対象に、防かび剤等の実態調査を行った。その結果若干の知見を得たので報告する。

II 方法

1 試料

食品添加物摂取量調査用に作成された食品喫食量リストに基づき、217種類348食品を購入し、表1に示した8食品群に分け、等量の水を加えて均質磨砕したもの(1群、8群は希釈なし)を試料とした。また、平成8年度から19年度にかけて、残留農薬調査のため収去した輸入野菜果実のうち、グレープフルーツ42件、オレンジ47件、レモン48件、バナナ48件、計185件を試料とした。

2 試薬

標準品(OPP, DP, TBZ, IMZ)、有機溶媒等試薬は和光純薬工業(株)製、食品添加物用、残留農薬分析用または特級を使用した。

3 分析方法

東京都立衛生研究所(現:東京都健康安全研究センター)開発による分析方法¹⁾に準じ(移動相を変更)、各試料群を実質試料として10g(第1, 8群については20g)を採取し定量を行った。分析フローチャートを図1に示す。

4 装置及び測定条件

分析装置及び測定条件を表2, 表3に示した。

III 結果及び考察

防かび剤(OPP, DP, TBZ, IMZ)について一日摂取量を調査した。その結果を表3に添加回収結果を表4に、表5に防かび剤の一日摂取量の推移を示した。また標準を添加したクロマトグラムを図2, 3に示した。

平成8年度から19年度における、輸入果実の種類別防かび剤等検出状況を表6に、経年ごとの検出状況のグラフを図4に示した。

表1 試料群及び食品の分類

群名	大分類	主成分	喫食量
1	調味嗜好飲料	水, アルコール	511.7g
2	穀類	澱粉	107.01g
3	いも類13.1g, 豆類71.1g, 種実類1.9g	澱粉	86.1g
4	魚介類35.0g, 肉類21.2g, 卵類1.4g	蛋白質	57.6g
5	油脂類13.5g, 乳類30.9g	脂肪	44.5g
6	砂糖類1.5g, 菓子類16.4g	炭水化物	17.9g
7	果実類0.7g, 野菜類25.5g, 海藻類0.3g	繊維	26.6g
8	特定保健用食品3.9g	水	3.9g

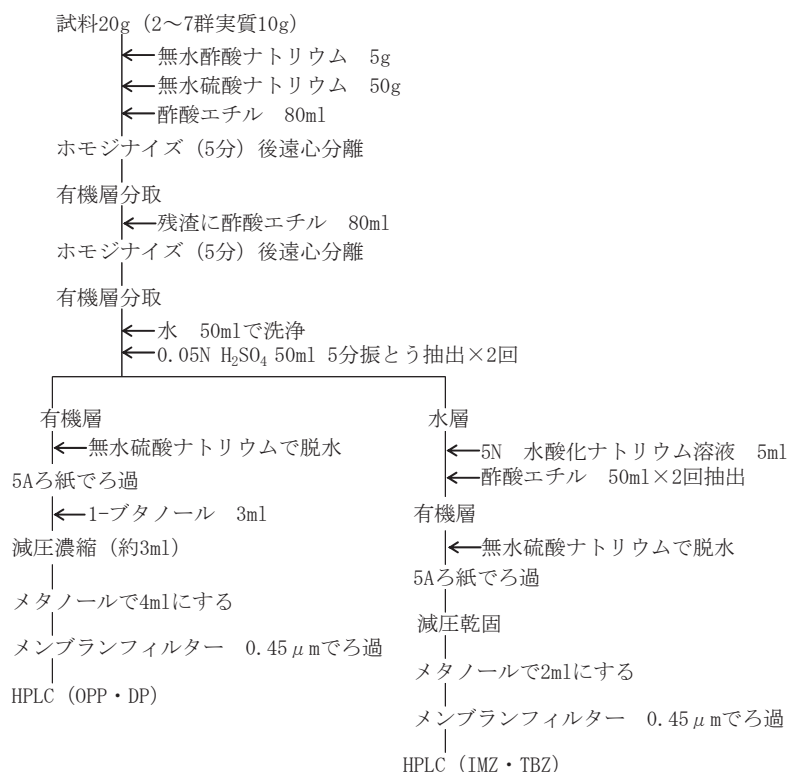


図1 分析フローチャート (OPP, DP, TBZ, IMZ)

表2—1 防かび剤のHPLC測定条件

装置	島津LC10ADvp
カラム	InertsilODS-80A (4.6×250mm)
カラム温度	40℃
移動相	CH ₃ CN : MeOH : H ₂ O (40 : 25 : 35) with 0.01M-SDS pH2.3~2.5
流量	1ml/min, 温度: 40℃, 注入量: 20 μl
波長	OPP, DP, TBZ EX; 285nm, EM; 325nm IMZ; UV230nm

表2—2 防かび剤のGC-MS測定条件

装置	島津QP-5050
カラム	DB-5 (30m×0.25mm, 0.25 μm)
カラム温度	60℃ (2min) -25℃/min-280℃ (5min)
注入口温度	230℃
イオン化法	EI法

表3 各機関別・食品群別 OPP, DP, TBZ, IMZ の一日摂取量

機関名		1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	総含有量
札幌	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
仙台	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
東京	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
香川	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
長崎	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
沖縄	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
平均	OPP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	TBZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
	IMZ	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

単位：mg/日/人

表4 OPP, DP, TBZ, IMZ の添加回収率 (%)

		1群	2群	3群	4群	5群	6群	7群	8群	平均
OPP	0.2 μ g/g 添加 (1, 8群は0.1)	86.6	98.4	86.8	103.1	118.8	112.3	94.7	90.8	98.9
	0.4 μ g/g 添加 (1, 8群は0.2)	90.1	94.7	93.0	89.9	106.5	103.5	99.8	92.7	96.3
	定量限界	0.0006	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.0006
DP	0.2 μ g/g 添加 (1, 8群は0.1)	89.7	88.5	83.8	74.5	56.3	71.8	83.4	83.1	78.9
	0.4 μ g/g 添加 (1, 8群は0.2)	77.2	81.4	82.0	61.2	75.3	72.5	90.9	91.9	79.0
	定量限界	0.007	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.007
TBZ	0.1 μ g/g 添加 (1, 8群は0.05)	90.2	87.0	90.9	82.0	82.2	91.3	91.9	86.4	87.7
	0.4 μ g/g 添加 (1, 8群は0.2)	92.4	90.3	87.5	90.3	88.6	90.0	84.7	86.5	88.8
	定量限界	0.0002	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0002
IMZ	0.1 μ g/g 添加 (1, 8群は0.05)	69.6	81.7	87.0	89.6	73.3	101.3	80.8	77.0	82.5
	0.4 μ g/g 添加 (1, 8群は0.2)	82.5	83.0	80.0	81.5	84.6	82.5	60.2	61.7	77.0
	定量限界	0.007	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.007

n=3

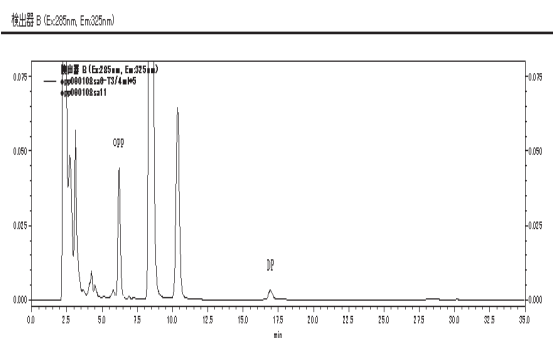


図2 標準を添加した香川6群試料のクロマトグラム (OPP, DP)

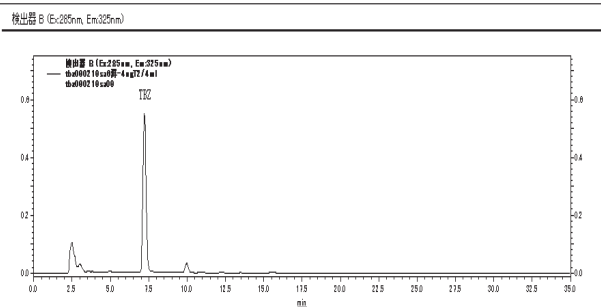
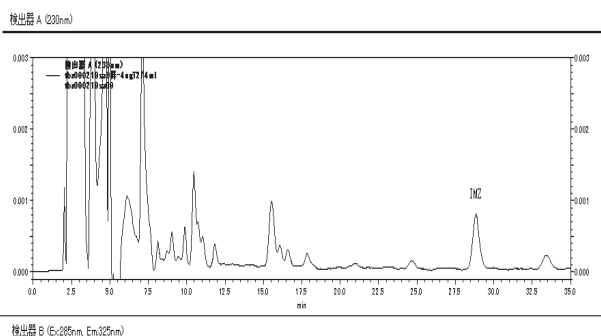


図3 標準を添加した香川6群試料のクロマトグラム (TBZ, IMZ)

表5 防かび剤の一日摂取量の推移

年	1991	1994	1997	2004	2008
OPP	0	0	0	0	0
DP	0	0	0	0	0
TBZ	0	0.000117	0.00051	0.00047	0
IMZ	-	0	0	0	0

単位 mg/日/人

1 食品群別防かび剤の一日摂取量について

1群～8群の各食品群中の防かび剤 (OPP, DP, TBZ, IMZ) について含有量を調査した。その結果は、すべての試料中にOPP, DP, TBZ, IMZを検出しなかった。前回 (平成16年度) の摂取量調査²⁾と今回の調査では、食品調製リストに変更があり、食品群には「惣菜」など加工食品が加わり、「特

定保健用食品」が8群として新設されている。また、品目や、喫食量の変更などいろいろな点でリストが変更されている。前回調査時はオレンジマーマレードからOPP, TBZ, IMZを検出したが、今回は国内産柑橘類 (ゆず) のマーマレードを購入しており、また喫食量も少なくなっているため、検出しなかったと思われる。

今回の調査においてもOPP, DP, TBZ, IMZ使用の記載がある個別食品はなかった。このため理論上の摂取量は算定できなかった。

2 防かび剤の一日摂取量の推移について

表5に防かび剤 (OPP, DP, TBZ, IMZ) の一日摂取量の推移を示した。TBZは経年的に検出されていたが、今回の調査では、購入食品が変更されたためか、購入リストの量や品目の変更によるものか、理由は不明であるが、いずれの防かび剤も検出されていない。

3 添加回収について

本法¹⁾を用いて、試料20gにOPP, DPを各0.2μg/g, 0.4μg/g (実質試料として、1, 8群は0.1μg/g, 0.2μg/g), TBZ, IMZを各0.1μg/g, 0.4μg/g (実質試料として、1, 8群は0.05μg/g, 0.2μg/g)を添加し、回収率を求めた。OPPの回収率は0.2μg/g添加で86.6～118.8% (平均98.9%), 0.4μg/g添加で89.9～106.5% (平均96.3%)であり、概ね良好な結果であった。回収率が100%を超えたのは5群の油脂類・乳類, 4群の魚介類, 6群の砂糖類・菓子類で、脂肪分による妨害と考えられる。

DPの回収率は0.2μg/g添加で56.3～89.7% (平均78.9%), 0.4μg/g添加で61.2～91.9% (平均79.0%)であった。DPについてはOPPとは逆に5群の油脂類・乳類, 4群の魚介類, 6群の砂糖類・菓子類で回収率が低かった。TBZの回収率は0.1μg/g添加で82.0～91.9% (平均87.7%), 0.4μg/g添加で84.7～92.4% (平均88.8%)であり、概ね良好な結果であった。

IMZの回収率は0.1μg/g添加で69.6～101.3% (平均82.5%), 0.4μg/g添加で60.2～84.6% (平均77.0%)の結果であった。IMZについてはTBZと比較し全体的に低い回収率であった。

前回調査時²⁾では添加量を今回より高い濃度である0.5μg/g及び2.5μg/g (第1, 8群は1/2)で実施しており、回収率は良好であった。今回はポジティブリスト制度の一律基準0.01ppmを視野において、添加濃度を低いものとし

表6 輸入果実種類別防かび剤等の検出状況 (平成8年度~19年度)

検 体 名			IMZ	OPP	DP	TBZ
グレープフルーツ (42)						
生産地	アメリカ	28	濃度範囲	0.07~2.3	0.1~0.7	0.3~5.1
	南アフリカ	11	平 均	0.75	0.75	<0.05
	その他	3	検出率(%)	71.4	71.4	0
オレンジ (47)						
生産地	アメリカ	33	濃度範囲	0.06~3.2	0.1~1.0	0.3~5.0
	南アフリカ	9	平 均	0.1	0.34	<0.05
	その他	5	検出率(%)	93.6	25.5	0
レモン (48)						
生産地	アメリカ	43	濃度範囲	0.16~2.9	0.1~2.3	0.2~4.5
	チ リ	2	平 均	1.1	0.78	<0.05
	その他	3	検出率(%)	66.7	37.5	0
バナナ (48)						
生産地	フィリピン	42	濃度範囲			
	エクアドル	4	平 均	<0.01		<0.01
	その他	2	検出率(%)	0		0

単位：ppm

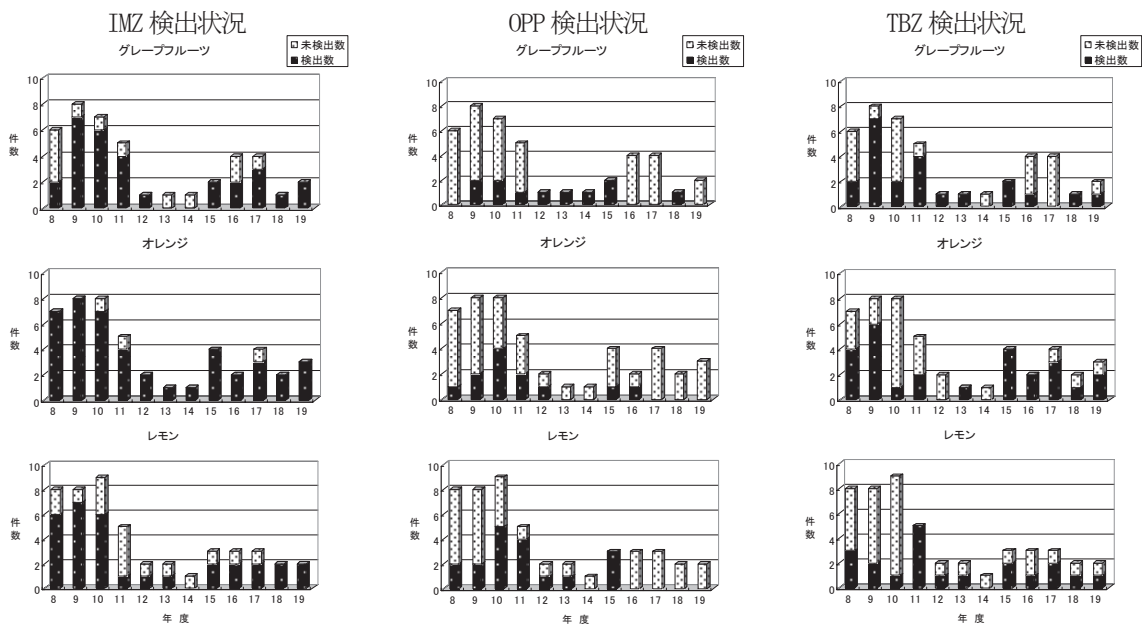


図4 輸入果実種類別防かび剤等の年度別検出状況 (平成8年度~19年度)

たが、全体的に回収率が低かった。添加濃度の低さが回収率の低さの一因と思われた。

通常、防かび剤は食品添加物として基準の設定されている柑橘類に使用されている。検査方法は柑橘類を対象としており、脂肪分や糖分の多い食品を対象としていない。ポジティブリスト制度導入後、加工食品などに検査対象が広がっており、一律基準0.01ppmを視野において検査を実施していく必要がある。しかし、脂肪分や糖分等を多く含む

場合は、本検査方法では夾雑物の影響が大きいことが判明した。表1の分析フローチャートに示すように、IMZ, TBZは水層に移行し、OPP, DPは、有機層に移行する。脂肪分等は有機層に移行しやすく、OPP, DPの回収率は、脂肪分の影響を受けやすい。そこで、アセトニトリル-n-ヘキサン分配で精製を試みたが、良好な回収率は得られなかった。4, 5, 6群についてはOPP, DP, TBZ, IMZの検査方法について検討の余地があると考えられる。

4 防かび剤の実態について

平成8年度から19年度の調査結果から、ジフェニル(DP)は検出事例がなかった。また、バナナからはいずれの防かび剤も検出されなかった。柑橘類では、OPPが0.1~2.3ppm(平均0.12ppm)、TBZ、0.2~5.1ppm(平均0.50ppm)、IMZが0.06~3.2ppm(平均0.57ppm)検出されたが、すべて使用基準以内であった。これらの実態は前報³⁾と同傾向であった。経年的には、OPPの検出は年々少なくなり、ポジティブリスト制度施行以降はほとんど検出されていない。TBZについては、検出率は50%程度を推移しているが単独での使用はなく、IMZとの併用が殆んどであった。IMZについては、検出頻度が増加しており、ポジティブリスト制度施行後は、柑橘類では種類に関係なく調査した全ての検体から検出された。

平成14~16年度の国民栄養調査結果より、四国地区における柑橘類、バナナの摂取量はそれぞれ42.0g、13.7gであることから、検出濃度の一番高いものを洗浄せずに外皮ごと摂食したとしても、その摂取量はOPP 0.097mg/日、TBZ 0.21mg/日、IMZ 0.13mg/日となる。一日摂取許容量(ADI)は、OPP 0.4mg/kg体重/日、TBZ 0.1mg/kg体重/日、IMZ 0.025mg/kg体重/日であり、日本人の平均体重を50kgとして比較すると、最大のIMZでADIの10%程度であり、安全性に問題はないと考えられる。

IV まとめ

「食品添加物摂取量調査」において、平成20年度は、防かび剤OPP, DP, TBZ, IMZの調査を実施した。また、平成8年度から19年度にかけて、香川県内で流通していた輸入果実について、防かび剤等残留農薬の調査を実施した。

平成20年度は、摂取量調査の結果、OPP, DP, TBZ, IMZは1~8の食品群別試料から検出されなかった。

個別食品についても該当食品はなかった。

輸入柑橘類の実態調査では、防かび剤のDPは検出されなかった。OPPの検出は年々少なくなっている。また、TBZの検出率は5割程度で推移しているが、IMZの検出率は高くなっている。これら防かび剤の摂取量をADIと比較したところ、高い摂取量のものでもADIの1/10程度で安全性に問題はないと考えられた。

本報告は平成20年度「食品添加物摂取量調査」にかかる香川県担当分をまとめたものである。また、本報告の一部は平成20年度四国公衆衛生研究発表会において、発表した。

文献

- 1) 中里光男ら：高速液体クロマトグラフィーによる柑橘類中のイマザリル、ジフェニール、チアベンダゾール、オルトフェニルフェノール及びバナナ中のイマザリル、チアベンダゾールの分析、衛生化学, Vol. 41 (5), 392-397, (1995)
- 2) 千葉貴子, 千田有美, 安永恵, 西岡千鶴, 山下みよ子：加工食品由来の防かび剤の一日摂取量について、香川環保研所報, 4, 97-101 (2005)
- 3) 西岡千鶴, 三好益美, 藤田久雄, 他：輸入柑橘類及びバナナ中の防かび剤の実態調査, 香川衛研所報, 24, 71~74 (1996)
- 4) 食品添加物研究会：あなたが食べている食品添加物—食品添加物一日摂取量の実態と傾向, 20-25, 日本食品添加物協会 (2001)
- 5) 厚生省生活環境局食品化学課による食品添加物一日摂取量実態調査研究班：あなたはどんな食品添加物をどのくらい食べているか, (2000)