

## 健康食品中の汚染物質の実態について

### Survey of Pesticides and Metals Dietary supplements

安永 恵 森 香織 藤田 久雄 石川 順子 氏家 あけみ  
Megumi YASUNAGA Kaori MORI Hisao FUJITA Junko ISHIKAWA Akemi UJIKE

#### 要 旨

痩身用健康食品中の残留農薬および金属について、簡便な一斉分析法の検討を行った。QuEChERS 法や、マイクロウェーブ分解法を用いて前処理し、GC/MS/MS、LC/MS/MS、ICP-MS 等高度な分析機器にて一斉分析を行う事で、多様な性状を示す試料を迅速に処理し、スクリーニング分析をすることが可能となった。平成 15～23 年度に買上げ調査を行った痩身用健康食品 88 検体中 31 検体から、33 成分の農薬を検出したが、金属 21 成分の検査結果と併せて、ADI、耐用摂取量等と比較した結果、基準を超過した検体はなく、直ちに安全性に問題があるものは見られなかった。

キーワード：痩身用健康食品 残留農薬 金属

## I はじめに

近年、健康志向の高まりとともに、「いわゆる健康食品」が数多く市場に流通し、摂食される機会が増えてきている。多種多様に流通しているそれらの中には、食経験の浅い原材料や、特定の成分を高濃度に含有したり、医薬品様の形状を持つものなどがあり、不用意な摂取による健康被害の発生が危惧されている。国は、これらの安全性を確保するため、平成 17 年 2 月に、「適正製造規範(GMP)ガイドライン」、「錠剤、カプセル状等食品の原材料の安全性に関する自主点検ガイドライン」<sup>1)</sup>を作成、また、「いわゆる健康食品」の摂取量及び摂取方法等の表示に関する指針<sup>2)</sup>を示し、事業者による自主的な管理を推進している。また、平成 18 年 5 月にポジティブリスト制度が施行され、加工食品についても残留農薬の基準が適用されるようになった。

香川県では、痩身用健康食品の買上調査を平成 15 年度から行っているが、無承認無許可医薬品の監視指導の一環であり、医薬品成分以外の検査は行っていなかった。そこで今回、食品として問題となる残留農薬および金属の実態を把握することを目的に調査を行い、若干の知見を得たので報告する。

## II 方法

### 1 試料

平成 15～平成 23 年度にかけて、買上げた痩身用健康食品 88 検体を試料とした。

### 2 対象農薬及び金属

農薬については、混合標準液 関東化学製 61 (旧 22)、

63 (旧 34)、31、48、51、和光純薬製 PL-11-2 に個別農薬成分をあわせ、計 315 種 (異性体、代謝物含む、LC・GC 重複 8 成分除く) を対象とした。

金属は、混合標準液 関東化学製 ICP-MS Quality Control Sample 2 中の 21 種 (Be、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Mo、Ag、Cd、Sb、Ba、Tl、Pb、Th、U) を対象とした。

### 3 装置

使用した装置及び分析条件については、表 1 に示す。

### 4 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法を図 1 に示す。試料はカプセル、ティーバッグタイプのものには内容物を取り出し、乳鉢で磨砕した。試料は水分を殆ど含有しないため、あらかじめ水を浸潤させてから操作を行った。

残留農薬については、QuEChERS 法を準用した抽出及び精製を行った。抽出は石川ら<sup>3)</sup>の方法を、精製については、北川ら<sup>4) 5)</sup>による加工食品の分析法を参考にした。一部の試料については、カフェイン除去等のため、精製後の溶液を n-ヘキサンに転溶し、不溶物を遠心分離除去した<sup>6)</sup>。

金属については、マイクロウェーブ分解法で試料溶液を調製した<sup>7)</sup>。

## III 結果及び考察

### 1 試料の調製方法について

#### (1) 残留農薬分析用試料

迅速性、簡便性を優先し、QuEChERS 法を準用した抽出及び精製を選択した。分析機器の感度及びミニカラムの

表1 装置及び分析条件

GC/MS/MS : Thermo Fisher製 TSQ QUANTUM GC カラム : Agilent製 DB-5MS(0.25mm×0.25 μm×30m) カラム温度 : 50°C(1min)-25°C/min-150°C(0min)-5°C/min-250°C(0min)-10°C/min-280°C(10min) -20°C/min-300°C(7min) 注入口温度 : 240°C(スプリットレス:注入量:1 μl) イオン源温度 : 200°C イオン化法 : EI トランスファーライン温度 : 280°C
LC/MS/MS : Waters社製 ACQUITY UPLC TQD カラム : ACQUITY UPLC BEHC18 1.7 μm 2.1×100mm 移動相 : アセトニトリル:水:0.2mol/Lキチン酸アンモニウム緩衝液(pH6.0) A液=1:18:1 B液=18:1:1 グラジエント条件 : B液(%) 0.5min(10%)-2.5min(40%)-8min(70%)-8.1min(99%)-9min(10%)-11min(10%) 流速 : 0.3ml/min カラム温度 : 40°C 注入量 : 5 μL イオン化モード : ESI(+)
ICP-MS : Agilent Technologies社製 ICP-MS 7500 高周波出力 : 1560W キャリアガス流量 : Ar 0.9L/min メイクアップガス流量 : Ar 0.2L/min リアクションガス流量 : He 4.5ml/min H <sub>2</sub> 5ml/min 測定 : 内部標準補正法 Ge,In,Bi(各0.5mg/L)

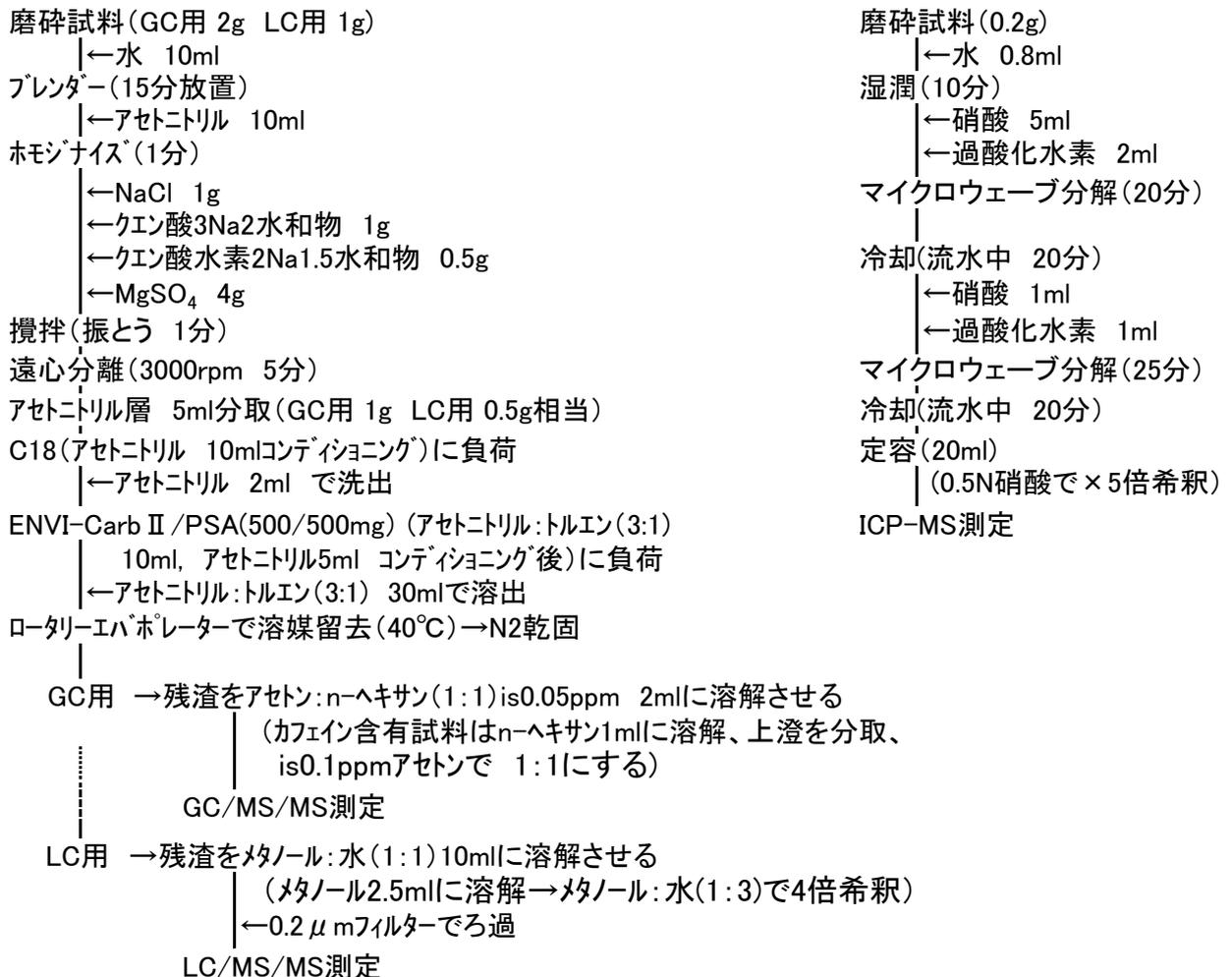


図1 試験溶液の調製方法

精製能から、試料採取量は LC/MS/MS 用 1g (精製後は 0.5g/10ml)、GC/MS/MS 用 2g (精製後は 1g/2ml) とした。塩析-C18 ミニカラム精製-グラファイトカーボン/PSA ミニカラム精製を行ったが、健康食品中には、通常の農産物の残留農薬検査では経験のない植物や、加工形態の原材料が多様に含有されており、試料によっては十分な精製効果が得られなかった。高濃度にカフェインやタンニンを含むものなど、精製後も多量のヘキサシ難溶物を含む試料については GC/MS/MS による測定が著しく妨害されるため、これらの除去工程を追加した。迅速で簡便な分析法であることが目的であるため、非水系溶媒による簡易除去法<sup>6)</sup>を選択し、概ね良好な結果が得られた。図2に、カフェインを 0.8mg/g 含有する試料における除去工程前後の TIC クロマトグラムを同一スケールで示す。

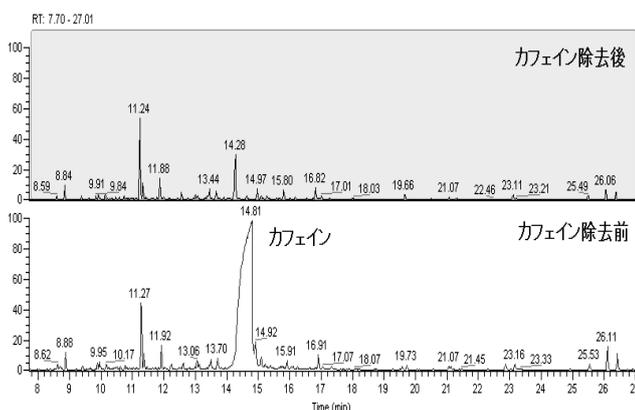


図2 カフェイン含有試料の TIC クロマトグラム

(2) 金属分析用試料

水分を殆ど含まない試料であることから、4 倍量の水に浸潤させてからマイクロウェーブ法<sup>7)</sup>で分解した。2回の分解でほぼ澄明な試験溶液が得られた。原材料に植物炭末色素を含有する試料については、やや黄色味が残ったが、測定に問題はなかった。

2 残留農薬の添加回収試験について

予備試験で農薬成分を検出できなかった試料の内、性状の異なる 4 種を選択し、3 併行で添加回収試験を行った。対象が特殊な加工食品であること、試料量が十分でないことから、今回は、妥当性評価ガイドライン<sup>8) 9)</sup>に沿った試験法の評価は断念した。添加量は 0.01 μg/g (ただし、メタミドホス、アセフェート、アセタミプリドは 5 倍、p,p'-DDE、p,p'-DDD は 2 倍、ピレトリンは 4 倍濃度)

表2 添加回収試験用試料

試料	形状	内容(主原材料)	特記成分
A	錠剤	食物繊維(還元麦芽糖、デキストリン、サイウム等)	カフェイン 0.1mg/g
B	錠剤	食物繊維(オリゴ糖、MgO、植物エキス等)	
C	粉末	食物繊維(白インゲン豆、加工穀類等)	
D	茶葉	ノンカフェイン茶(はぶ茶、センザ、カシア・アラタ)	センジト A+B 0.9mg/g

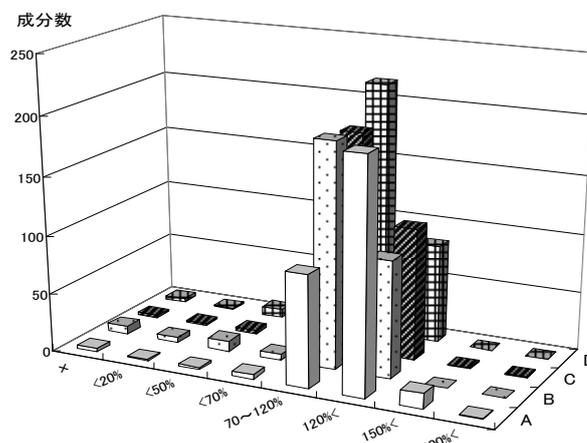


図3 添加回収試験結果

とした。また、マトリックスの影響が、試料ごとに著しく異なったため、それぞれマトリックス添加標準液を調製して定量した。添加回収用試料の性状を表2に、試験結果を図3に示す。

回収率 70~120%を満たしている農薬成分は、試料 A は B、C、D の半分程度である 95 成分であった。試料 A の GC 用試験溶液については、カフェイン除去の工程を追加しているため、高極性農薬成分の回収率低下が予想されたが、他試料と比較し、明らかな低下が見られたのはメタミドホス (A:57.6% 他:79.9~90.9%) のみであった。回収率 50~150%の範囲に分布する農薬成分は、315 成分中 294~306 成分と 93%以上を占め、スクリーニング目的の試験には十分適用できると考えられる。

3 残留農薬の結果について

残留農薬分析結果を表3に示す。88 検体中 31 検体から、33 成分の残留農薬が検出された。原材料に「チャ」、「チャ抽出物」を含有するものが 14 検体と半数近くを占め、有機塩素系、ピレスロイド系殺虫剤が重複して検出されるものが多かった。1 検体当りの検出農薬数は 1~11 成分であった。ポジティブリスト制度の施行前後で、検出成分や濃度に明らかな差異は認められなかった。

表3 残留農薬分析結果

成分名	分類	検出 検体数	ND	検出濃度 ppm	摂取量換算 (最大値) μg/日	1日摂取量 /ADI比 %
1 p,p'-DDE	有機塩素系 殺虫剤	5	<0.002	0.002 - 0.01	0.102*	0.02
2 p,p'-DDD		4	<0.002	0.002 - 0.008		
3 o,p'-DDT		7	<0.002	0.002 - 0.008		
4 p,p'-DDT		9	<0.002	Tr - 0.036		
5 イソプロカルブ	カーバメート系 殺虫剤	1	<0.005	0.007	0.028	0.01
6 イプロシオン	ヘテロサイクリック系 殺菌剤	1	<0.005	0.11	0.66	0.02
7 エチオン	有機リン系 ダニ駆除・殺虫剤	2	<0.01	Tr - 0.022	0.0495	0.20
8 エホキシコナゾール	トリアゾール系 殺菌剤	1	<0.005	0.006	0.0084	0.002
9 オルトフェニルフェノール	その他 殺菌剤	1	<0.01	2.9	5.08	0.03
10 カルハリル	カーバメート系 殺虫剤・成長調整剤	1	<0.01	0.016	0.032	0.01
11 クロルピリホス	有機リン系、ヘテロサイクリック系 殺虫剤	2	<0.005	0.011 - 0.025	0.075	0.15
12 クロルフェナピル	その他 ダニ駆除・殺虫剤	1	<0.02	0.034	0.544	0.04
13 ジコホール	有機塩素系 ダニ駆除・殺虫剤	5	<0.02	Tr - 0.21	0.84	0.84
14 4,4'-ジクロロベンゾフェノン	有機塩素系 殺線虫剤 ジコホール分解物	9	<0.02	Tr - 0.19	0.84	-
15 シハロリン	ピレスロイド系 殺虫剤	4	<0.01	0.015 - 0.025	0.4	0.16
16 ジフェニル	その他 殺菌剤	2	<0.01	0.012 - 0.047	0.188	0.003
17 シヘルメリン	ピレスロイド系 殺虫剤	8	<0.02	Tr - 0.12	1.44	0.06
18 シラフルオフェン	ピレスロイド系 殺虫剤	1	<0.005	0.012	0.046	0.001
19 トリアジメノール	フェキシ系 殺菌剤	1	<0.02	0.046	0.276	0.02
20 トリフロキシストロピン	その他、ストロビリン系 殺菌剤	1	<0.02	0.032	0.0448	0.002
21 ハルフェンプロックス	ピレスロイド系 ダニ駆除・殺虫剤	1	<0.01	0.12	0.464	0.31
22 ビテルタノール	ヘテロサイクリック系、トリアゾール系 殺菌剤	1	<0.01	0.033	0.198	0.04
23 ビフェントリン	ピレスロイド系 ダニ駆除・殺虫剤	3	<0.004	0.005 - 0.054	0.864	0.17
24 ビペロニルブトキシド	ヘテロサイクリック系 動物用・共力剤	2	<0.004	0.004 - 0.013	0.0286	0.0003
25 ビリダベン	その他 ダニ駆除・殺虫剤	3	<0.01	Tr - 0.016	0.0619	0.02
26 フェンバレート	ピレスロイド系 ダニ駆除・殺虫剤	9	<0.01	0.014 - 0.063	0.756	0.08
27 フェンプロパトリン	ピレスロイド系 ダニ駆除・殺虫剤	5	<0.01	Tr - 0.02	0.224	0.02
28 プロシミドン	有機塩素系、ヘテロサイクリック系 殺菌剤	3	<0.01	Tr - 0.068	0.408	0.02
29 プロチオホス	有機リン系 殺虫剤	1	<0.004	0.006	0.0232	0.03
30 プロモプロピレート	その他 ダニ駆除剤	1	<0.004	0.012	0.0259	0.002
31 ヘルメリン	ピレスロイド系 殺虫剤	3	<0.01	Tr - 0.038	0.456	0.02
32 マラキシル	アミト系 殺菌剤	1	<0.01	0.014	0.084	0.01
33 マルカルブ(MTMC)	カーバメート系 殺虫剤	1	<0.01	0.023	0.023	-

\* : DDTとして(p,p'-DDD, p,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDTの総和)

ADI : Acceptable Daily Intake(1日摂取許容量)・・・日本で未評価のものはJMPR, JECFA参照

JMPR : FAO/WHO合同残留農薬専門会議

JECFA : FAO/WHO合同食品添加物専門会議

表4 金属分析結果

元素名	ND	最大検出濃度 μg/g	摂取量換算(最大値) μg/日	元素名	ND	最大検出濃度 μg/g	摂取量換算(最大値) μg/日
Be	<0.05	0.33	0.40	Se	<0.05	21.1	25.3
Al	<0.5	1715.2	8339.6	Mo	<0.05	6.28	16.08
V	<0.05	5.08	20.3	Ag	<0.05	0.36	1.70
Cr	<0.05	105.08	269.0	Cd	<0.05	0.34	1.76
Mn	<0.05	1214.3	5344.2	Sb	<0.05	0.18	1.09
Fe	<0.5	2463.2	7720.7	Ba	<0.05	51.5	499.8
Co	<0.05	1.18	4.14	Tl	<0.05	0.10	0.84
Ni	<0.5	5.18	42.6	Pb	<0.05	3.55	32.4
Cu	<0.05	90.6	1087.2	Th	<0.05	0.22	0.96
Zn	<0.5	4607.9	9593.4	U	<0.02	0.40	1.39
As	<0.05	11.6	16.3				

平成20年度に買上げた錠剤タイプの検体から、オルトフェニルフェノールが比較的高濃度に検出された。これは、防かび剤として収穫後に使用されるため、柑橘類、パイナップルで10ppm等、残留基準値が高く設定されている農産物もある。しかし、この検体の原材料表示にあるパンパイヤ抽出物、ベリー類、アロエ末などは、全て一律基準であり、高い数値を示した由来は不明であった。

健康食品の摂取目安量から、1日当りの農薬摂取量を求め、1日摂取許容量 (ADI mg/kg 体重/日) と比較した。ただし、ティーバッグタイプの検体の中には、1日当りの摂取目安量の表示が不明なものが4検体あり、これらはお茶として、1日1~2L程度に相当する包数を摂取量とした。体重を50kgとして比較すると、ADI比は最大でジコホールの0.84%にとどまり、安全性に問題のない摂取量であった。

#### 4 金属の結果について

金属分析結果を表4に示す。どの金属も検体により、痕跡値~最大値の範囲で検出された。残留農薬と異なり、Cr、Fe、Znなど、故意に添加されている成分は、突出して高濃度となるため、検体ごとの変動の幅が更に大きくなっていった。Asについては、海産物に有機ヒ素が含まれるため、カツオエキスを主原料とする1検体が11.6  $\mu\text{g/g}$ であった他は、全て1  $\mu\text{g/g}$ 未満であった。

金属についても、摂取目安量から1日当りの摂取量を求め、基準となる値がある場合はそれと比較した。Mn、Fe、Cu、Zn、Se、Moについては、「日本人の食事摂取基準2010」<sup>10)</sup>に摂取の耐容上限量 (mg/日) が、Al、無機As、Cd、Pbには耐容週間摂取量 (PTWI  $\mu\text{g}$  もしくはmg/kg 体重/週) が、Be、Ni、Sb、Pb、Uには1日耐容摂取量 (TDI  $\mu\text{g}$  もしくはmg/kg 体重/日) が設定されている。今回調査した健康食品については、これらを超過しているものは見られなかった。ただし、金属は、食事から一定量摂取されており、健康食品や、サプリメントを併せて摂取することにより、過剰摂取に陥る恐れがある。そこで、国民栄養調査<sup>11)</sup>や、マーケットバスケット方式による摂取量調査結果のデータ<sup>12)</sup>があるものは、日常食からの摂取量と併せて値を比較した。

Al、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd、Pb、Uについては問題なかったが、Mnは食事から3.7mg/日程度摂取されていると推定されており<sup>10)</sup>、摂取量5.3mg/日の健康食品と併せて摂取すると9.0mg/日となり、耐容上限量11mg/日に近

づく。この検体は、茶葉タイプなので、含有量と実際の摂取量は異なると推測されるが、注意は必要であろう。

#### IV まとめ

無承認無許可医薬品監視の一環で買上げ調査を行った痩身用健康食品について、残留農薬及び金属の実態調査を行った。QuEChERS法や、マイクロウェーブ分解法により、迅速かつ簡便な一斉分析法の検討を行い、スクリーニング試験に適用した。

健康食品は、表示に関する指針<sup>2)</sup>で、1日当りの摂取目安量を表示すべきであると示されており、これをもとに、残留農薬及び金属の1日摂取量を求め、基準値と比較した。ADI、PTWI、TDIが示されているものについては、すべて基準を下回っており、安全性に問題のあるものは見られなかった。

健康食品やサプリメント等については、約8割に摂取経験を有し、約3割が毎日摂取している、との調査結果もあり、国や医師会、事業者が一体となって健康危害の防止や安全性の確保に向けて動き始めている<sup>13)</sup>。GMPを順守している認定工場で製造された健康食品には「GMPマーク」が付与され、安全性と一定の品質確保の目安となる。今回調査した健康食品には、認定を受けたものは見られなかった。ただ、安全性をアピールするためか、「残留農薬検査済」の表記、「検出せず」の検査成績書添付の検体はあったが、これらから残留農薬が検出された。前者は、「検査済」で、「検出せず」ではなく、後者は、公的機関の成績書ではあったが、製造の数年前の日付であった。虚偽ではなくとも、このような姿勢には疑問を抱かざるを得ず、これからも、何らかの監視は必要であると思われる。

#### 文献

- 1) 「「錠剤、カプセル状等食品の適正な製造に係る基本的考え方について」及び「錠剤、カプセル状等食品の原材料の安全性に関する自主点検ガイドライン」について」(平成17年2月1日付食安発第201003号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 2) 「「いわゆる健康食品」の摂取量及び摂取方法等の表示に関する指針について」(平成17年2月28日付食安発228001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
- 3) 石川順子ら：農作物における残留農薬分析法の検討について、香川県環境保健研究センター所報, 9, 95

- ～101, (2010)
- 4) 北川陽子:GC/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討, 食衛誌, 50, 198-207, (2009)
  - 5) 北川陽子:GC/MS/MS を用いた加工食品中の残留農薬一斉分析法の検討, 食衛誌, 50, 243-252, (2009)
  - 6) 島津製作所:アプリケーションノートNo2「緑茶に残留している農薬の分析」
  - 7) 森香織ら:日常食品中の金属分析法の検討について, 香川県環境保健研究センター所報, 11, 109～111, (2012)
  - 8) 「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて」(平成19年11月15日付食安発第1115001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
  - 9) 「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(平成22年12月24日付食安発第1224号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)
  - 10) 「日本人の食事摂取基準」(2010年版):厚生労働省発表 2009年5月29日
  - 11) 国民健康・栄養調査:厚生労働省 HP [http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/kenkou\\_eiyouchousa.html](http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/kenkou_eiyouchousa.html)
  - 12) 「平成23～24年度マーケットバスケット方式によるアルミニウムの摂取量調査の結果について」(平成25年6月21日 薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会資料):厚生労働省 HP [http://www.mhlw.go.jp/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryoushokuhin/syokuten/aluminium/index.html](http://www.mhlw.go.jp/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryoushokuhin/syokuten/aluminium/index.html)
  - 13) 「健康食品による健康被害の未然防止と拡大防止に向けて」(平成25年9月改訂):厚生労働省 食品安全関係パンフレット