

平成 26 年度過酢酸製剤実態調査の結果について

1. 目的

過酢酸製剤は、過酢酸、酢酸、過酸化水素、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸 (HEDP)、過オクタン酸及びオクタン酸の6物質^{1,2}の混合溶液であり、食品衛生法第10条の規定に基づく厚生労働大臣の指定がなされていない添加物が含まれている。

一方、諸外国では過酢酸製剤が野菜、果実、食肉等の表面殺菌の目的で幅広く使用されており、我が国に輸入される食品についても含まれている可能性があった。

このような状況を踏まえ、対応について、平成25年4月3日に開催された薬事・食品衛生審議会食品衛生分科会添加物部会（以下「添加物部会」という。）で審議を行い、過酢酸製剤が添加物としての指定がされるまでの間、食品中のオクタン酸及びHEDP³の分析方法を検討し、残留実態調査を実施し、添加物部会へ状況を報告することとされた。

今回、平成25年度に引き続き、平成26年度に実施した過酢酸製剤の残留実態調査の結果を取りまとめたので、その結果を報告するものである。

2. 実施方法

(1) 検体の入手

過酢酸製剤の使用が確認されている国を含めた7カ国⁴から輸入される野菜、果実及び食肉に関して、一般社団法人日本青果物輸入安全推進協会等（以下「協会等」という。）を通じて、輸入した該当貨物からサンプルとして提供を受けたもの又は購入したものを、検体⁵として使用した。

(2) 分析の実施

オクタン酸についてはGC-MSにより、HEDPについてはIC-MS/MSにより、それぞれの食品中の含有量の分析を行った。定量限界は、オクタン酸：0.02 mg/kg、HEDP：0.01～0.1 mg/kgであった。

なお、野菜及び果実のオクタン酸の分析は、一般財団法人日本食品分析センターにおいて、食肉のオクタン酸並びに野菜、果実及び食肉のHEDPの分析は、国立医薬品食品衛生研究所において実施した。

3. 結果

(1) 検体

今回実施した調査で使用した検体の内訳は表1及び表2のとおりである。

¹ 過酢酸製剤中の各成分の役割 過酢酸：殺菌作用の主成分、酢酸：過酢酸の供給源及び pH 調整剤、過酸化水素：過酢酸の供給源、HEDP：安定剤（金属イオンによる過酢酸や過酸化水素の分解を防止し、製剤を安定させる。）、オクタン酸（添加されていない製剤もある。）：界面活性剤

² 過酢酸、HEDP、オクタン酸、過オクタン酸については、食品衛生法第10条に基づく指定がなされていない。なお、オクタン酸については指定添加物「脂肪酸類」の一つであり、香料としての使用が可能であるほか、既存添加物「高級脂肪酸」の構成成分として含まれる場合がある。

³ JECFA では①過酢酸、過オクタン酸及び過酸化水素は酢酸、オクタン酸、酸素及び水に分解され、残留しない、②食品に残留する少量の酢酸及びオクタン酸は、安全性に懸念はない、③HEDPは食品に残留すると予想される量では安全性に懸念はない、と評価されていること及び我が国での指定状況を踏まえ、オクタン酸及びHEDPを分析対象とした。

⁴ 米国、カナダ、オーストラリア、ニュージーランド、チリ、メキシコ及び南アフリカ

⁵ 今回の調査における検体は、平成26年6月から平成27年2月の間に入手したものである。

表 1. オクタン酸実施件数 (単位: 件)

	対象国*産	対象国以外産	計
野菜類	10	0	10
果実類	76	26	102
食肉	27	0	27
計	113	26	139

※米国、カナダ、オーストラリア及びニュージーランド

表 2. HEDP 実施件数 (単位: 件)

	対象国*産	対象国以外産	計
野菜類	5	0	5
果実類	38	13	51
食肉	27	0	27
計	70	13	83

※米国、カナダ、オーストラリア及びニュージーランド

(2) 分析結果

オクタン酸は、野菜類 2 検体、果実類 1 検体を除く全ての検体から検出され、検出されたオクタン酸の含有量は、野菜類: 0.10~1.5 mg/kg、果実: 0.02~4.0 mg/kg、食肉: 0.05~1.2 mg/kgであった。

HEDPは、野菜類及び果実類についてはいずれの検体も定量限界未満であったが、食肉については、27検体のうち、2 検体から検出され、検出されたHEDPの含有量は、0.4 mg/kg、0.1 mg/kgであった。

4. 考察

(1) オクタン酸

オクタン酸は、3 検体を除く全ての検体から検出され、その範囲は0.02~4.0 mg/kgであった。平成25年度に実施した同調査の結果では、野菜類: 0.03~0.18 mg/kg、果実: 0.02~1.7 mg/kg、食肉: 0.05~1.2 mg/kgとなっており、一部の検体においてオクタン酸の含有量が高い検体が認められた。

オクタン酸は、8個の炭素を有する直鎖飽和脂肪酸であり、香料等として使用されるほか、哺乳類の乳脂肪、ココナッツ油、パーム油の含有成分であるなど天然物質として自然界に存在していることが知られている。実際、分析法開発時に行った検討では、国産のリンゴからは0.40及び0.60 mg/kg、国産のオレンジからは0.64及び0.71 mg/kgのオクタン酸が検出され、平成25年度の実態調査と同時に分析した国産の食肉からは0.05~0.45 mg/kgのオクタン酸が検出されている。

さらに、オクタン酸の天然含有量に関しては、スペインで購入されたリンゴジュースに、1.7±0.1 mg/kg⁶、フリーズドライ処理されたタマネギの芽に、0.27 µg/g (0.27 mg/kg)⁷、フリーズドライ処理されたブロッコリーの葉に、0.01~0.02 mg/g (10~20 mg/kg)⁸含まれていたとの報告がなされている。

⁶ Beatriz JS, Evaristo B, Mercedes G. Gas chromatographic determination of 29 organic acids in foodstuffs after continuous solid-phase extraction. *Talanta* 2011; 84: 924-930

⁷ Takahashi M, Shibamoto T. Chemical Compositions and Antioxidant/Anti-inflammatory Activities of Steam Distillate from Freeze-Dried Onion (*Allium cepa* L.) Sprout. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2008; 56: 10462-10467

⁸ Arnáiz E, Bernal J, Martín MT, Viguera CG, Bernal JL, Toribio L. Supercritical fluid extraction of lipids from broccoli leaves. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2011; 113: 479-486

これらのオクタン酸の天然含有量に加えて、食肉のオクタン酸の検出量の相対標準偏差が大きい（3.3～32.6%）こと、さらに検出されたオクタン酸が天然由来か過酢酸製剤由来か区別はできないことをあわせて考慮すると、検出されたオクタン酸は天然由来の可能性が高いことが示唆された。

（2）HEDP

HEDPは、平成25年度の実態調査では、全ての検体で定量限界未満であったが、今回調査した27検体のうち、2検体から検出（0.4 mg/kg、0.1 mg/kg）された。しかしながら、HEDPについては、ボイラーの防食目的等で使用されている実態がある。また、今回HEDPが検出された検体について、詳細に解析を行ったところ、不均一に食肉の表面に付着しており、その付着量は微量であった。これらを併せ考えると、過酢酸製剤の使用による残留とまでは判断ができなかった。

表 3-1 : オクタン酸分析結果 (野菜)

	産地 ^{*1}	試料名	オクタン酸 (mg/kg) ^{*2}
1	USA	ブロッコリー	0.11
2	USA	ブロッコリー	0.10
3	USA	ブロッコリー	0.24
4	USA	ブロッコリー	0.22
5	USA	ブロッコリー	0.29
6	USA	ブロッコリー	0.15
7	USA	セルリー	0.50
8	USA	セルリー	1.5
9	USA	セルリー	<0.02
10	USA	セルリー	<0.02

表 3-2 : オクタン酸分析結果 (果実)

	産地 ^{*1}	試料名	オクタン酸 (mg/kg) ^{*2}
1	NZL	アボカド	<0.02
2	NZL	アボカド	0.02
3	USA	チェリー	0.07
4	USA	チェリー	0.03
5	USA	チェリー	0.09
6	USA	チェリー	0.02
7	NZL	キウイ	0.08
8	NZL	キウイ	0.06
9	NZL	キウイ	0.03
10	NZL	キウイ	0.05
11	NZL	キウイ	0.23
12	NZL	キウイ	0.04
13	NZL	キウイ	0.03
14	NZL	キウイ	0.03
15	USA	レモン	0.22
16	USA	レモン	0.18
17	USA	レモン	0.46
18	USA	レモン	1.1
19	USA	レモン	0.08

	産地	試料名	オクタン酸 (mg/kg)
20	USA	レモン	0.10
21	USA	レモン	0.10
22	USA	レモン	0.11
23	USA	レモン	0.11
24	USA	レモン	0.12
25	USA	レモン	0.15
26	USA	レモン	0.13
27	USA	レモン	0.09
28	USA	レモン	0.04
29	USA	グレープフルーツ	0.86
30	USA	グレープフルーツ	0.33
31	USA	グレープフルーツ	0.70
32	USA	グレープフルーツ	1.1
33	USA	グレープフルーツ	0.71
34	USA	グレープフルーツ	0.63
35	USA	グレープフルーツ	0.56
36	USA	グレープフルーツ	0.70
37	USA	グレープフルーツ	0.78
38	USA	グレープフルーツ	0.49

表 3 - 2 続き

	産地	試料名	オクタン酸 (mg/kg)
39	USA	メロゴールド	0.39
40	USA	メロゴールド	0.69
41	USA	メロゴールド	0.75
42	USA	メロゴールド	0.51
43	USA	メロゴールド	0.62
44	USA	メロゴールド	0.64
45	USA	オレンジ	1.0
46	USA	オレンジ	1.0
47	USA	オレンジ	0.37
48	USA	オレンジ	0.71
49	USA	オレンジ	0.36
50	USA	オレンジ	0.68
51	USA	オレンジ	1.6
52	USA	オレンジ	1.0
53	USA	オレンジ	1.7
54	USA	オレンジ	0.65
55	USA	オレンジ	2.5
56	USA	オレンジ	2.4
57	AUS	オレンジ	0.59

	産地	試料名	オクタン酸 (mg/kg)
58	AUS	オレンジ	0.59
59	AUS	オレンジ	0.27
60	AUS	オレンジ	0.96
61	AUS	オレンジ	1.7
62	AUS	オレンジ	0.66
63	USA	パパイヤ	0.39
64	USA	パパイヤ	0.65
65	USA	パパイヤ	2.2
66	USA	パパイヤ	4.0
67	USA	パパイヤ	2.1
68	USA	パパイヤ	1.7
69	USA	パパイヤ	0.08
70	USA	パパイヤ	0.19
71	USA	パパイヤ	0.05
72	USA	パパイヤ	0.47
73	USA	パパイヤ	0.11
74	USA	パパイヤ	0.11
75	USA	パパイヤ	0.07
76	USA	パパイヤ	0.03

	産地	試料名	オクタン酸 (mg/kg)
77	ZAF	レモン	0.05
78	ZAF	レモン	0.24
79	CHL	レモン	0.07
80	CHL	レモン	0.09
81	CHL	レモン	0.07
82	CHL	レモン	0.09
83	MEX	ライム	0.27
84	MEX	ライム	0.07
85	MEX	ライム	0.06
86	MEX	ライム	0.09
87	MEX	ライム	0.08
88	MEX	ライム	0.10
89	MEX	ライム	0.16
90	MEX	ライム	0.07
91	MEX	ライム	0.10
92	MEX	ライム	0.09
93	MEX	ライム	0.10
94	MEX	ライム	0.05
95	MEX	ライム	0.07

表3-2 続き

	産地	試料名	オクタン酸 (mg/kg)
96	MEX	ライム	0.17
97	ZAF	グレープフルーツ	0.80
98	ZAF	グレープフルーツ	0.95
99	ZAF	グレープフルーツ	0.84
100	ZAF	グレープフルーツ	0.43
101	ZAF	オレンジ	1.0
102	ZAF	オレンジ	0.60

表3-3 : オクタン酸分析結果 (食肉)

	産地 ^{*1}	試料名	オクタン酸 (mg/kg) ^{*2}
1	USA	牛肉	0.15
2	USA	牛肉	0.13
3	USA	牛肉	0.26
4	USA	牛肉	0.45
5	USA	牛肉	0.41
6	USA	牛肉	0.15
7	USA	牛肉	0.21
8	CAN	牛肉	0.17
9	CAN	牛肉	0.33
10	CAN	牛肉	0.68
11	CAN	牛肉	0.73
12	CAN	牛肉	1.2
13	CAN	牛肉	0.24
14	CAN	牛肉	0.27

	産地	試料名	オクタン酸 (mg/kg)
15	AUS	牛肉	0.21
16	AUS	牛肉	0.71
17	AUS	牛肉	0.34
18	AUS	牛肉	0.70
19	AUS	牛肉	0.71
20	AUS	牛肉	0.27
21	AUS	牛肉	0.16
22	NZL	牛肉	0.30
23	NZL	牛肉	0.61
24	NZL	牛肉	0.48
25	NZL	牛肉	0.44
26	NZL	牛肉	0.05
27	NZL	牛肉	0.21

※1:産地の略号は次のとおり。AUS:オーストラリア、CAN:カナダ、CHL:チリ、MEX:メキシコ、NZL:ニュージーランド、USA:アメリカ合衆国、ZAF:南アフリカ

※2:オクタン酸については、野菜及び果実は1検体あたり1併行、食肉は1検体(2~3片/袋)あたり3併行にて実施した。このため、食肉のオクタン酸の結果については、3併行の平均値、それ以外の結果については1検体の分析値を記載している。

表 4 - 1 : HEDP分析結果 (野菜)

	産地* ¹	試料名	HEDP (mg/kg) ^{*2}
1	USA	ブロッコリー	<0.03 ^{*3}
2	USA	ブロッコリー	<0.03
3	USA	ブロッコリー	<0.03
4	USA	セルリー	<0.01 ^{*3}
5	USA	セルリー	<0.01

表 4 - 2 : HEDP分析結果 (果実)

	産地* ¹	試料名	HEDP (mg/kg) ^{*2}
1	NZL	アボカド	<0.01
2	USA	チェリー	<0.03
3	USA	チェリー	<0.03
4	NZL	キウイ	<0.01
5	NZL	キウイ	<0.01
6	NZL	キウイ	<0.01
7	NZL	キウイ	<0.01
8	USA	レモン	<0.01
9	USA	レモン	<0.01
10	USA	レモン	<0.01
11	USA	レモン	<0.01
12	USA	レモン	<0.01
13	USA	レモン	<0.01
14	USA	レモン	<0.01
15	USA	グレープフルーツ	<0.01
16	USA	グレープフルーツ	<0.01
17	USA	グレープフルーツ	<0.01
18	USA	グレープフルーツ	<0.01
19	USA	グレープフルーツ	<0.01

	産地	試料名	HEDP (mg/kg)
20	USA	メロゴールド	<0.01
21	USA	メロゴールド	<0.01
22	USA	メロゴールド	<0.01
23	USA	オレンジ	<0.01
24	USA	オレンジ	<0.01
25	USA	オレンジ	<0.01
26	USA	オレンジ	<0.01
27	USA	オレンジ	<0.01
28	USA	オレンジ	<0.01
29	AUS	オレンジ	<0.01
30	AUS	オレンジ	<0.01
31	AUS	オレンジ	<0.01
32	USA	パパイヤ	<0.01
33	USA	パパイヤ	<0.01
34	USA	パパイヤ	<0.01
35	USA	パパイヤ	<0.01
36	USA	パパイヤ	<0.01
37	USA	パパイヤ	<0.01
38	USA	パパイヤ	<0.01

表4-2 続き

	産地	試料名	HEDP (mg/kg)
39	ZAF	レモン	<0.01
40	CHL	レモン	<0.01
41	CHL	レモン	<0.01
42	MEX	ライム	<0.01
43	MEX	ライム	<0.01
44	MEX	ライム	<0.01
45	MEX	ライム	<0.01
46	MEX	ライム	<0.01
47	MEX	ライム	<0.01
48	MEX	ライム	<0.01
49	ZAF	グレープフルーツ	<0.01
50	ZAF	グレープフルーツ	<0.01
51	ZAF	オレンジ	<0.01

表4-3 : HEDP分析結果 (食肉)

	産地 ^{*1}	試料名	HEDP (mg/kg) ^{*2}
1	USA	牛肉	<0.1
2	USA	牛肉	<0.1
3	USA	牛肉	0.4
4	USA	牛肉	<0.1
5	USA	牛肉	<0.1
6	USA	牛肉	<0.1
7	USA	牛肉	<0.1
8	CAN	牛肉	0.1
9	CAN	牛肉	<0.1
10	CAN	牛肉	<0.1
11	CAN	牛肉	<0.1
12	CAN	牛肉	<0.1
13	CAN	牛肉	<0.1
14	CAN	牛肉	<0.1

	産地	試料名	HEDP (mg/kg)
15	AUS	牛肉	<0.1
16	AUS	牛肉	<0.1
17	AUS	牛肉	<0.1
18	AUS	牛肉	<0.1
19	AUS	牛肉	<0.1
20	AUS	牛肉	<0.1
21	AUS	牛肉	<0.1
22	NZL	牛肉	<0.1
23	NZL	牛肉	<0.1
24	NZL	牛肉	<0.1
25	NZL	牛肉	<0.1
26	NZL	牛肉	<0.1
27	NZL	牛肉	<0.1

※1:産地の略号は次のとおり。AUS:オーストラリア、CAN:カナダ、CHL:チリ、MEX:メキシコ、NZL:ニュージーランド、USA:アメリカ合衆国、ZAF:南アフリカ

※2:HEDPについては、野菜及び果実は1検体あたり3個体を連続して、食肉は1検体につき3併行にて実施した。このため、野菜、果実及び食肉のHEDPの結果については、特段の記載がない限り、3併行(3個体)の平均値を記載している。

※3:2個体につき実施。