

III 報 告

【資料】 平成 24～25 年度流通食品中の放射性物質検査

大槻剛史* 永井佳恵子 登坂紀子** 板野美和子 河田康克

はじめに

平成 23 年 3 月に起きた東京電力株式会社福島第一原子力発電所事故の後、食品について¹³¹I 及び放射性セシウム等の暫定規制値が設定され、本県においても食品中の放射性物質検査が行われてきた。食品安全検査センターでは、平成 23 年 12 月から、ゲルマニウム半導体検出器による流通食品の検査を開始した。

平成 24 年 4 月 1 日、食品中の放射性セシウム (¹³⁴Cs 及び ¹³⁷Cs) の新たな規格基準が施行され、併せて基準への適合性を判定するための試験法として、「食品中の放射性セシウム検査法」(以下「通知試験法」という。)が厚生労働省から示された¹⁾。通知試験法は、検査結果の精度について、不検出の場合には検出下限値が基準値の 1/5 以下であること、また、基準値の 75～125%の範囲で検出された場合には、計数誤差による相対標準偏差が 10%以下であることを規定している。

ここでは、通知試験法に基づき、平成 24 年 4 月から 26 年 2 月まで、食品安全検査センターが実施した流通食品中の放射性セシウム検査の結果について報告する。

試料及び方法

1 試料

県の検査計画に基づき、平成 24 年度及び平成 25 年度とも、収去品 102 試料、試買品 18 試料の合計 120 試料について検査を実施した。なお、試買品とは、消費者(食品表示ウォッチャー)の視点から買い上げされた検査用の食品を指す。

2 装置

ゲルマニウム半導体検出器を用いた(表 1)。

表 1 食品中の放射性物質検査に用いた装置

No.	機種名 (検出器/波高分析器)	使用期間
1	SEIKO EG&G GEM-20190-S /CANBERRA DSA-1000	H24 年 4 月～25 年 3 月
1'	SEIKO EG&G GEM-25-70-S /SEIKO EG&G MCA7	H25 年 4 月～25 年 6 月 H25 年 8 月～26 年 2 月
2	SEIKO EG&G GEM-25-70 /SEIKO EG&G MCA7600	H25 年 6 月～25 年 7 月

注 1)いずれも群馬県衛生環境研究所に設置された装置

注 2)1'は 1 の更新機器

3 測定条件

通知試験法に規定された検査結果の精度を保つため、基準値に応じて測定容器及び測定時間を設定した(表 2)。

表 2 食品群別の基準値と測定条件

食品群	基準値 (Bq/kg)	測定容器	測定時間 (秒)
飲料水	10		
牛乳	50	2L マリネリ (2L)	2000
乳児用食品	50		
一般食品	100		
一般食品 (経過措置) ^{注)}	500	U-8 (90mL)	3600

注)一般食品のうち、特定の品目(米、牛肉、大豆)及び平成 24 年 3 月末までに製造されたものは、一定期間、新基準の適用が猶予された。

4 測定・解析方法

¹³⁴Cs は 604.66keV、¹³⁷Cs は 661.64keV の γ 線を測定に用いた。ピーク面積及び放射能は、装置の解析ソフトを用い、関数適合法又はコベル法により算出した。検出時には、コベル法を用いて、手計算による定量値の確認を行った。

検出下限は、クーパーの方法により算出し、検出限界係数は 3 とした。測定時の検査結果とするため、減衰補正は行わなかった。

測定にあたっては、通知試験法に基づき、測定日毎に 1 時間のバックグラウンド測定及びブランク(空容器)測定を行い、異常がないことを確認した。

5 試料調製方法

* 現 中部環境事務所
** 現 心臓血管センター

測定試料の調製は、通知試験法に基づき行った。固形状の食品については、包丁などを用いて細切し、よく混ぜた後、薬さじを用いて隙間がないように注意して測定容器へ充填した。U-8 容器への充填量は、試料厚約 50mm とした。液状の食品については、混和後、測定容器へ定量を注入した。充填後、風袋込みの重量を測り、風袋重量を差し引いて試料重量を求めた。

2L マリネリ容器は繰り返し利用するため、専用の内袋を装着してから使用した。試料充填後の U-8 容器は、検出器の汚染防止のためポリエチレン袋で包んだ。

結 果

1 精度管理

検査結果の信頼性確保のため、市販の認証標準物質（U-8 容器入り玄米）を用いて、表 3 のとおり、内部精度管理試験を行った。1 時間測定を 5 回繰り返し、真度及び相対標準偏差（RSD）を求めたところ、すべて管理基準（真度:70~120%、RSD:10%以下）に適合した。

表 3 内部精度管理試験の結果

装置	測定日	測定値	真度	Bq/kg	
				SD	RSD
1	H24.9.24	77.5	90.7%	5.64	7.3%
	H25.5.13	77.9	91.2%	3.26	4.2%
1'	H25.9.9	78.1	91.4%	4.23	5.4%
	H26.2.25	79.7	93.3%	3.82	4.8%
2	H24.10.29	81.4	95.3%	3.74	4.6%
	H25.5.21	82.5	96.6%	5.21	6.3%
	H25.9.10	78.2	91.6%	4.61	5.9%
	H26.2.28	76.3	89.4%	6.97	9.1%
認証値		85.4	(80.1~90.7)		

注 1) 認証標準物質:玄米 NMIIJ CRM7541-a No.40

注 2) ()内は認証値の信頼度 95%の信頼区間を示す。

なお、個々の測定値については、計数誤差による相対標準偏差はすべて 10%以下であり、1 時間の測定により、通知試験法に規定された検査結果の精度に適合することを確認した。

2 流通食品の検査結果

平成 24 年度は、120 試料のうち 10 試料から、平成 25 年度は、120 試料のうち 3 試料から放射性セシウムが検出された。検出値は低く、基準値の 75%を超えるケースはなかった（表 4、

表 5）。不検出の場合、検出下限はすべて基準値の 1/5 以下となり、通知試験法に規定された精度に適合した（表 6）。なお、¹³⁴Cs 及び ¹³⁷Cs 以外の人工核種は検出されなかった。

表 4 流通食品放射性セシウム検査結果 24 年度

食品群	検出数 / 試料数	最大値 (Bq/kg)	検査した品目
飲料水	0 / 7	-	麦茶 3、ミネラルウォーター 2、緑茶飲料 2
牛乳	4 / 16	11	牛乳 13(4)、乳飲料 2、加工乳 1
乳児用食品	0 / 5	-	調製粉乳 2、清涼飲料水 2、菓子 1
一般食品	6 / 88	16	漬物 16(1)、めん 12(3)、清涼飲料水 11、乳製品 11(2)、鶏卵 7、大豆加工品 7、魚介類 6、食肉製品 4、その他 14
一般食品 (経過措置)	0 / 4	-	大豆加工品 3、H23 年度製造品 1
合計	10 / 120		

注) 検査した品目の () 内の数字は検出数を示す。

表 5 流通食品放射性セシウム検査結果 25 年度

食品群	検出数 / 試料数	最大値 (Bq/kg)	検査した品目
飲料水	0 / 7	-	緑茶飲料 5、ミネラルウォーター 2
牛乳	1 / 7	2.5	牛乳 7(1)
乳児用食品	0 / 2	-	調製粉乳 2
一般食品	2 / 104	7.2	めん 12(1)、魚介類 11、大豆加工品 11(1)、食肉製品 10、清涼飲料水 10、乳製品 9、そうざい 8、漬物 8、菓子 7、野菜 6、その他 12
合計	3 / 120		

注) 検査した品目の () 内の数字は検出数を示す。

表 6 放射性セシウム検査の検出下限 Bq/kg

食品群	平成 24 年度		平成 25 年度	
飲料水	0.95	~ 1.2	0.79	~ 1.1
牛乳	1.0	~ 1.3	0.85	~ 1.1
乳児用食品	1.0	~ 1.7	1.8	~ 2.1
一般食品	6.8	~ 13	5.5	~ 12
一般食品 (経過措置)	7.9	~ 8.8	-	-

注) 不検出の場合の検出下限を示す。

謝 辞

測定装置の使用について便宜を図ってくださった衛生環境研究所の方々に、深謝いたします。

出 典

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知（平成 24 年 3 月 15 日食安発 0315 第 4 号）

【資料】平成 24～25 年度 農産物中の残留農薬検査結果 I (食品衛生法に基づく農産物安全検査)

小池有理子 岡田智行 茂木修一* 吉澤仁志** 須藤和久 中曽根由かり*** 清水明子

はじめに

近年の食品安全をめぐる話題として、平成 18 年の残留農薬ポジティブリスト制度の施行が挙げられ、これにより主要な農薬等 809 項目において食品毎に基準値が設けられた。平成 25 年 3 月においては、環太平洋経済連携協定 (TPP) 交渉参加が決定された。この決定は国内に流通する食品に様々な影響を及ぼす可能性を内含しており、食品の安全確保のための取り組みが、より一層求められている。

本稿では、①食品衛生法に基づく加工、流通、小売段階での収去検査、②県独自の県内小売段階での試買検査、③中核市に移行した前橋市、高崎市からの委託検査 (収去検体) の各検査で、県内に流通する食品 (農産物及び加工食品) の残留農薬検査結果を報告する。

試料及び方法

1 検体

平成 24 年～25 年度に採取された国産農産物 19 種類 143 検体、輸入農産物 2 種類 16 検体、国産加工食品 5 種類 33 検体、輸入加工食品 11 種類 110 検体を用いた。

2 検査項目

表 1 に示す項目について検査を行った。

* 現 西部環境森林事務所
** 現 農業技術センター
*** 現 健康福祉課
(高崎市食肉衛生検査所派遣)

3 試験方法

残留農薬一斉分析法^{1,2)}により検査を行った。機器分析の段階で農薬と疑われるピークを認められた場合は、対象イオンの数を増やして測定するなど、さらなる確認試験を行った。また、食品衛生法で定める残留基準値の超過が疑われる場合には、再検査を行った。

なお、定量限界値は一律基準 0.01ppm の 1/2 となる 0.005ppm に設定した。ただし、基準値が一律基準よりも低い場合は、その値の 1/2 以下となるように設定した。また、分析機器の検出感度の変動により定量限界値が 0.005ppm 以上となる場合もあったが、基準値の 1/2 を超える農薬はなかった。

4 装置

分析機器については、Agilent 社製 5973N ガスクロマトグラフ質量分析装置、Agilent 社製 5975 ガスクロマトグラフ質量分析装置、アプライドバイオシステムズ社製 API2000 高速液体クロマトグラフ、Waters 社製 UPLC/Quattro Premier XE 高速液体クロマトグラフ質量分析装置、炎光光度検出器付き島津製作所製 GC-2010 ガスクロマトグラフを使用した。

結 果

国産農産物の検査結果の概要を表 2 に示した。平成 24 年度では、74 検体中 24 検体 (32.4%) から、定量限界値を超える濃度の農薬が検出された。延べ 12,757 項目中 51 項目検出され、検出率は 0.40%であった。平成 25 年度では 69 検体中 16 検体 (23.2%)、11,989 項目中 23 項目

表1 検査項目

BHC	カルボキシ	テトラコナゾール	フェンプロバトリン
γ-BHC	カルボスルファン	テトラジホン	フェンヘキサミド
DDT	キザロホップエチル	テニルクロール	ブタクロール
EPN	キナルホス	テブコナゾール	ブタミホス
EPTC	キノキシフェン	テブフェノジド	ブチレート
TCMTB	キントゼン	テブフェンピラド	ブプロフェジン
XMC	クレソキシムメチル	テフルトリン	フラチオカルブ
アクリナトリン	クロチアニジン	デルタメトリン	フラメトビル
アザコナゾール	クロフェンテジン	テルブホス	フルアクリピリム
アザメチホス	クロマゾン	トリアジメノール	フルジオキソニル
アジンホスメチル	クロマフェノジド	トリアジメホン	フルシトリネート
アセタミプリド	クロリダゾン	トリアゾホス	フルシラゾール
アセトクロール	クロルピリホス	トリクロルホン	フルトラニル
アセフェート	クロルピリホスメチル	トリシクラゾール	フルバリネート
アゾキシストロビン	クロルフェナビル	トリフルミゾール	フルフェノクスロン
アトラジン	クロルフェンビンホス	トリフルラリン	フルミオキサジン
アミトラズ	クロルブファム	トリフロキシストロビン	ブレチラクロール
アメトリン	クロルフルアズロン	トルクロホスメチル	プロシミドン
アラクロール	クロルプロファム	トルフェンピラド	プロチオホス
アルジカルブ	クロルベンジレート	ナプロパミド	プロパニル
アルジカルブスルホキシド	シアゾファミド	バクロプロトラゾール	プロパルギット
アルドキシカルブ	シアナジン	バミドチオン	プロピコナゾール
アルドリン及びディルドリン	シアノホス	バラチオン	プロフェノホス
アレスリン	ジエトフェンカルブ	バラチオンメチル	プロベナゾール
イサゾホス	ジクロシメット	ハルフェンブックス	プロボクスル
イソキサチオン	ジクロフェンチオン	ビテルタノール	プロマシル
イソキサフルトール	ジクロフルアニド	ビフェノックス	プロメトリン
イソフェンホス	シクロプロトリン	ビフェントリン	プロモブチド
イソプロカルブ	ジクロルボス	ピメトロジン	プロモプロピレート
イソプロチオラン	ジスルホトン	ピラクロホス	ヘキサクロロベンゼン
イプロジオン	シハロトリン	ピラゾキシフェン	ヘキサコナゾール
イプロベンホス	シハロホップブチル	ピラフルフェンエチル	ヘキシチアゾクス
イマザメタベンズメチル	ジフェノコナゾール	ピリダフェンチオン	ペルメトリン
イマザリル	シフルトリン	ピリダベン	ペンコナゾール
イミダクロプリド	ジフルフェニカン	ピリダリル	ペンシクロン
イミペンコナゾール	ジフルベンズロン	ピリフェノックス	ペンゾフェナップ
インドキサカルブ	シプロコナゾール	ピリフタリド	ペンダイオカルブ
ウニコナゾールP	シプロジニル	ピリブチカルブ	ペンディメタリン
エスプロカルブ	シペルメトリン	ピリプロキシフェン	ベンフレセート
エチオフェンカルブ	シマジ	ピリミカーブ	ホサロン
エチオン	ジメタメトリン	ピリミジフェン	ホスチアゼート
エディフェンホス	ジメチビン	ピリミホスメチル	ホスメット
エトキサゾール	ジメチルビンホス	ピリメタニル	ホレート
エトフェンブックス	ジメテナミド	ピロキロン	マラチオン
エトプロホス	ジメトエート	ファモキサドン	マイクロブタニル
エトリジアゾール	ジメトモルフ	フィプロニル	メタミドホス
エトリムホス	シメトリン	フェナミホス	メタラキシル及びメフェノキサム
エンドスルファン	シモキサニル	フェナリモル	メチオカルブ
エンドリン	シラフルオフエン	フェニトロチオン	メチダチオン
オキサジアゾン	シンメチリン	フェノキサニル	メトキシフェノジド
オキサジキシル	スピロジクロフェン	フェノチオカルブ	メトブレン
オキサミル	ターバシル	フェノブカルブ	メトミノストロビン
オキシカルボキシ	ダイアジノン	フェリムゾン	メトラクロール
オキシフルオルフェン	チアクロプリド	フェンアミドン	メトリブジン
オリザリン	チアベンダゾール	フェンスルホチオン	メフェナセット
カズサホス	チアメトキサム	フェンチオン	メプロニル
カフェンストロール	チオジカルブ及びメソミル	フェントエート	モノクロトホス
カルバリアル	チオベンカルブ	フェンバレレート	リニューロン
カルフェントラゾンエチル	チオメトン	フェンピロキシメート	レナシル
カルプロパミド	チフルザミド	フェンブコナゾール	

が検出され、検出率は 0.19%であった。2 年間の合計では 143 検体中 40 検体 (28.0%)、延べ 24,746 項目中 74 項目の農薬が検出され、検出率は 0.30%であった。

国産農産物から検出された農薬を表 3、4 に示した。平成 24 年度においては、26 種類の農薬が検出され、「かぶ」から、食品衛生法で定める残留基準値 (一律基準 : 0.01ppm) を超過する 0.10ppm のブタミホスが検出された。平成 25 年度では 14 種類の農薬が検出され、このうち、「しゅんぎく」から、残留基準値 (一律基準 : 0.01ppm) を超過する 0.05ppm のエスプロカルブが検出された。

輸入農産物の検査結果の概要を表 5 に示した。16 検体中 6 検体 (37.5%) から農薬が検出された。表 6 に示すとおり、2 年間で延べ 2,271 項目中 7 項目が検出され、検出率は 0.31%であった。なお、食品衛生法に定められた残留基準に違反するものはなかった。

表 2 国産農産物の残留農薬検査

年度	品目	検体数	検査項目数	農薬検出数	
				(検体)	(項目)
24	いちご	9	1,548	6	15
	かぶ	11	2,035	4	4
	きゅうり	10	1,680	1	4
	たまねぎ	4	656	0	0
	ちんげんさい	2	370	1	1
	なし	6	990	5	10
	なす	5	865	0	0
	にら	3	558	1	2
	にんじん	4	800	0	0
	ねぎ	6	696	0	0
	ブロッコリー	2	332	0	0
	キャベツ	3	495	0	0
	ほうれんそう	4	792	1	1
	りんご	5	940	5	14
小計		74	12,757	24	51
25	えだまめ	5	990	2	2
	かぶ	2	374	0	0
	キャベツ	2	382	0	0
	きゅうり	15	3,045	6	10
	しゅんぎく	1	152	1	2
	たまねぎ	11	1,826	0	0
	トマト	5	920	0	0
	なす	4	740	0	0
	ねぎ	13	1,417	0	0
	ぶどう	2	394	1	2
	ブロッコリー	2	362	1	1
	ほうれんそう	2	402	1	1
	りんご	4	780	4	5
	レタス	1	205	0	0
小計		69	11,989	16	23
合計		143	24,746	40	74

表 3 国産農産物から検出された農薬 (平成 24 年度)

年度	品目	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
24	いちご	アセタミプリド	3	0.005~0.038	3
		アゾキシストロビン	2	0.024,0.13	10
		クレソキシムメチル	1	0.37	5
		ジフェノコナゾール	2	0.016,0.15	5
		チアクロプリド	1	0.015	5
		テトラジホン	1	0.22	1
		トリフルミゾール	1	0.014	2
		ピテルタノール	1	0.043	1
		フェンピロキシメート	1	0.26	0.5
		ヘキシチアゾクス	1	0.039	2
		ミクロブタニル	1	0.051	1
	かぶ	クロチアニジン	1	0.015	0.02
		テフルトリン	1	0.006	0.1
		ブタミホス	1	0.10	0.01
		ホスチアゼート	1	0.05	0.2
	きゅうり	アゾキシストロビン	1	0.007	1
		イミダクロプリド	1	0.096	1
		ジクロルボス	1	0.035	0.2
	ちんげんさい	クロフェナビル	1	0.056	0.5
		クロフェナビル	1	0.036	10
	なし	カルバリル	1	0.006	1
		クレソキシムメチル	2	0.018,0.22	5
		クロチアニジン	1	0.011	1
		クロフェナビル	2	0.023,0.01	1
		シアノホス	1	0.009	0.2
		シベルメトリン	1	0.018	2
フェンプロパトリン		1	0.018	5	
プロチオホス		1	0.006	0.1	
にら	アセタミプリド	1	0.025	5	
	アゾキシストロビン	1	0.026	5	
ほうれんそう	シアゾファミド	1	0.23	25	
	アセタミプリド	3	0.021~0.082	2	
りんご	イミダクロプリド	1	0.02	0.5	
	クレソキシムメチル	1	0.005	5	
	クロルピリホス	3	0.006~0.048	1	
	チアクロプリド	1	0.007	2	
	トリフロキシストロビン	4	0.011~0.15	3	
	プロチオホス	1	0.012	0.3	

表 4 国産農産物から検出された農薬 (平成 25 年度)

年度	品目	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)	
25	えだまめ	シベルメトリン	1	0.036	5	
		フェンピロキシメート	1	0.024	2	
	きゅうり	アセタミプリド	1	0.006	2	
		アルドリン及びディルドリン	1	0.006	0.02	
		イソキサチオン	1	0.039	0.1	
		クロチアニジン	1	0.043	2	
		クロフェナビル	3	0.038~0.078	0.5	
		メタラキシル及びメフェノキサム	3	0.006~0.025	1	
	しゅんぎく	エスプロカルブ	1	0.05	0.01	
		ジフルフェニカン	1	0.002	0.002	
	ぶどう	アセタミプリド	1	0.015	5	
		イミダクロプリド	1	0.011	3	
	ブロッコリー		ピリダリル	1	0.03	2
	ほうれんそう		クロチアニジン	1	0.008	3
りんご	アセタミプリド	1	0.014	2		
	トリフロキシストロビン	3	0.006~0.086	3		
		プロチオホス	1	0.007	0.3	

表 5 輸入農産物の残留農薬検査結果

年度	品目	検体数	検査項目数	農薬検出数	
				(検体)	(項目)
24	オレンジ	3	402	1	1
	グレープフルーツ	5	465	1	1
小計		8	867	2	2
25	オレンジ	3	549	1	1
	グレープフルーツ	5	855	3	4
小計		8	1,404	4	5
合計		16	2,271	6	7

表 6 輸入農産物から検出された農薬

年度	品目	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
24	オレンジ	クロルピリホス	1	0.011	1
	グレープフルーツ	クロルピリホス	1	0.011	1
	オレンジ	フェンプロパトリン	1	0.12	5
25		アゾキシストロビン	1	0.028	10
	グレープフルーツ	クロルピリホス	2	0.007,0.011	1
		ピペリダイン	1	0.011	1

表 7 国産加工食品の残留農薬検査結果

年度	品目	検体数	検査項目数	農薬検出数 (検体) (項目)	
24	りんご果汁	15	2,610	3	3
	冷凍さといも	1	187	0	0
	冷凍かぼちゃ	2	368	0	0
	冷凍ほうれんそう	1	189	1	1
	小計	19	3,354	4	4
25	りんご果汁	13	2,327	6	6
	冷凍コーン	1	183	0	0
小計	14	2,510	6	6	
合計	33	5,864	10	10	

表 8 国産加工食品から検出された農薬

年度	品目	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
24	りんご果汁	アセタミプリド	2	0.018,0.020	2
		シプロジニル	1	0.007	5
		冷凍ほうれんそう	1	0.029	2
25	りんご果汁	アセタミプリド	3	0.024~0.033	2
		イミダクロプリド	1	0.01	0.5
		カルバリル	1	0.009	1
		シプロジニル	1	0.016	5

国産加工食品の検査結果の概要を表 7 に示した。平成 24 年度は 19 検体中 4 検体 (21.1%)、平成 25 年度は 14 検体中 6 検体 (42.9%) から農薬が検出された。表 8 に示すとおり、2 年間で延べ 5,864 項目中 10 項目が検出され、検出率は 0.17%であった。なお、食品衛生法に定められた残留基準に違反するものはなかった。

輸入加工食品の検査結果の概要を表 9 に示した。平成 24 年度は 58 検体中 7 検体 (12.1%)、平成 25 年度は 52 検体中 10 検体 (19.2%) から農薬が検出された。輸入農産物から検出された農薬を表 10 に示した。平成 24 年度は延べ 10,776 項目中 9 項目 (検出率 0.08%)、平成 25 年度は延べ 9,645 項目中 19 項目 (検出率 0.20%) が検出された。2 年間の合計で 110 検体中 17 検体 (15.5%)、延べ 20,421 項目中 28 項目の農薬が検出され、検出率は 0.14%であった。なお、食品衛生法に定められた残留基準に違反するものはなかった。

表 9 輸入加工食品の残留農薬検査結果

年度	品目	検体数	検査項目数	農薬検出数 (検体) (項目)	
24	トマト缶詰	12	2,316	0	0
	もも缶詰	10	1,870	2	2
	冷凍アスパラガス	10	1,750	0	0
	冷凍えだまめ	5	915	2	3
	冷凍かぼちゃ	3	552	0	0
	冷凍コーン	3	546	0	0
	冷凍さといも	7	1,309	0	0
	冷凍ブロッコリー	3	573	0	0
	冷凍ほうれんそう	5	945	3	4
	小計	58	10,776	7	9
	25	トマト缶詰	12	2,376	1
水煮たけのこ		6	1,116	0	0
水煮れんこん		4	656	0	0
もも缶詰		12	2,100	3	4
冷凍えだまめ		4	712	4	10
冷凍コーン		3	549	0	0
冷凍さといも		7	1,344	0	0
冷凍ブロッコリー	4	792	2	4	
小計	52	9,645	10	19	
合計	110	20,421	17	28	

表 10 輸入加工食品から検出された農薬

年度	品目	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	基準値 (ppm)
24	もも缶詰	アセタミプリド	2	0.005,0.005	2
		シフルトリン	1	0.005	1
	冷凍えだまめ	シベルメトリン	1	0.089	5
		テブコナゾール	1	0.012	0.5
		アセタミプリド	1	0.022	3
	冷凍ほうれんそう	イミダクロプリド	1	0.01	15
		クロルフルアズロン	1	0.079	2
		フルフェノクスロン	1	0.072	10
	トマト缶詰	イラキシル及びアフェノキチド	1	0.007	2
	25	もも缶詰	アセタミプリド	3	0.006~0.029
クロルピリホス			1	0.006	1
冷凍えだまめ		アセタミプリド	2	0.006,0.011	3
		アゾキシストロビン	3	0.005~0.018	5
		クロルピリホス	1	0.008	0.3
		クロルフルアズロン	1	0.005	2
		シハロトリン	1	0.03	1
		シベルメトリン	2	0.14,0.28	5
冷凍ブロッコリー		クロルピリホス	1	0.015	1
		シハロトリン	1	0.007	0.5
	シベルメトリン	1	0.026	1	
	メトキシフェノジド	1	0.007	5	

まとめ

本項では、食品衛生法に基づく収去検体及び試買検体における検査結果を示した。今回、食品衛生法で定める残留基準を超過して検出されたブタミホス、エスプロカルブは、いずれも通常の食生活において、直ちに健康に影響を与えるレベルではなかったが^{3,4)}、今後も継続的な農薬の残留状況のモニタリングが必要と考える。

文献

- 1) 厚生労働省食品安全局食品安全部長通知別添 食安発第 0124001 号：食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法、平成 17 年 1 月 24 日
- 2) 検疫所における輸入食品中の残留農薬一斉分析法、食品衛生研究、56(2)、41-52、2006
- 3) 厚生労働省発府食第 145 号：農薬評価書ブタミホス、平成 21 年 2 月 12 日
- 4) 厚生労働省発府食第 193 号：農薬評価書エスプロカルブ、平成 24 年 2 月 23 日

【資料】平成 24～25 年度 農産物中の残留農薬検査結果Ⅱ (群馬県農薬適正使用条例に基づく農産物安全検査)

岡田智行 茂木修一* 吉澤仁志** 須藤和久 中曽根由かり*** 清水明子

はじめに

群馬県では「群馬県における農薬の適正な販売、使用及び管理に関する条例」に基づいて、①生産者による農薬使用状況の記帳、②出荷団体等による出荷前の自主検査、③生産者や出荷団体等の農薬適正使用に対する取り組みを検証するための行政による残留農薬検査の3点セットの取り組みにより農産物の安全を確保している。③の行政による検査は、農政部技術支援課が事業主体となり、県内産の農産物を対象として食品安全検査センターにおいて残留農薬検査（以下、「条例検査」という）を実施している。

本稿では、平成 24～25 年度に実施した条例検査の結果について報告する。

試料及び方法

1 検体

検体は、各農業事務所の職員が管内の集荷場等から採取した。平成 24 年度はにら、たまねぎ、レタス、なす、スイートコーン、ほうれんそう、りんご、ブロッコリー、ねぎ、いちごの計 10 種類について各 10 検体、平成 25 年度はトマト、えだまめ、なす、キャベツ、ぶどう、ほうれんそう、りんご、こんにゃくいも、ブロッコリー、いちごの計 10 種類について各 10 検体を検査した。

2 検査項目

表 1 に示した項目について検査を行った。ただし、アルドリン及びディルドリンはアルドリンとディルドリンをそれぞれ分析し、厚生労働省の通知¹⁾に示された残留基準値の留意点に記

載された方法で算出した。同様にイソフェンホスはイソフェンホスとイソフェンホスオクソン、イプロジオンはイプロジオンとイプロジオン代謝物、ジスルホトンジスルホトンとジスルホトンスルホン、トリフルミゾールはトリフルミゾールとトリフルミゾール代謝物、チオジカルブ及びメソミルはチオジカルブとメソミルとメソミルオキシム、メチオカルブはメチオカルブとメチオカルブスルホンとメチオカルブスルホキシドをそれぞれ分析し、同通知に基づいて算出した。

3 装置

分析にはガスクロマトグラフ質量分析装置（Agilent 社製 5973N 及び 5975）、及び高速液体クロマトグラフ質量分析装置（アプライドバイオシステムズ社製 API2000）を使用した。

4 試験方法

残留農薬一斉分析法²⁾により検査を行った。ピークが農薬であるか疑わしい場合には、確認イオンを増やして再測定を行った。残留農薬一斉分析における定量限界値は、食品衛生法上の個別の残留基準値がない農薬に使用される一律基準（0.01ppm）の 1/2 である 0.005ppm に設定し、基準値が一律基準よりも低い場合は、その値の 1/2 以下となるよう設定した。なお、分析機器の検出感度変動により定量限界値が 0.005ppm 以上になることがあったが、基準値の 1/2 を超える農薬はなかった。

なお、平成 25 年度のいちごの検査については、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^{3), 4)}に基づいて行った妥当性評価結果を反映した検査を実施した。

また、検出された農薬の生産現場での使用実態等については、農政部技術支援課による調査結果を参考にした。

* 現 西部環境森林事務所

** 現 農業技術センター

*** 現 健康福祉課

(高崎市食肉衛生検査所派遣)

表1 検査項目

BHC	カルボキシシ	テトラコナゾール	フェンプロパトリン
γ-BHC	カルボスルファン	テトラジホン	フェンヘキサミド
DDT	キザロホップエチル	テニルクロール	ブタクロール
EPN	キナルホス	テブコナゾール	ブタミホス
EPTC	キノキシフェン	テブフェノジド	ブチレート
TCMTB	キントゼン	テブフェンピラド	ブプロフェジン
XMC	クレソキシムメチル	テフルトリン	フラチオカルブ
アクリナトリン	クロチアニジン	デルタメトリン	フラメトビル
アザコナゾール	クロフェンテジン	テルブホス	フルアクリピリム
アザメチホス	クロマゾン	トリアジメノール	フルジオキソニル
アジンホスメチル	クロマフェノジド	トリアジメホン	フルシトリネート
アセタミプリド	クロリダゾン	トリアゾホス	フルシラゾール
アセトクロール	クロルピリホス	トリクロルホン	フルトラニル
アセフェート	クロルピリホスメチル	トリシクラゾール	フルバリネート
アゾキシストロビン	クロルフェナピル	トリフルミゾール	フルフェノクスロン
アトラジン	クロルフェンピンホス	トリフルラリン	フルミオキサジン
アミトラズ	クロルブファム	トリフロキシストロビン	ブレチラクロール
アメトリン	クロルフルアズロン	トルクロホスメチル	プロシミドン
アラクロール	クロルプロファム	トルフェンピラド	プロチオホス
アルジカルブ	クロルベンジレート	ナプロバミド	プロバニル
アルジカルブスルホキシド	シアゾファミド	パクロブトラゾール	プロバルギット
アルドキシカルブ	シアナジン	バミドチオン	プロビコナゾール
アルドリン及びディルドリン	シアノホス	パラチオン	プロフェノホス
アレスリン	ジエトフェンカルブ	パラチオンメチル	プロベナゾール
イサゾホス	ジクロシメット	ハルフェンプロックス	プロポクスル
イツキサチオン	ジクロフェンチオン	ビテルタノール	プロマシル
イツキサフルトール	ジクロフルアニド	ビフェノックス	プロメトリン
イツフェンホス	シクロプロトリン	ビフェントリン	プロモブチド
イツプロカルブ	ジクロルボス	ピメトロジン	プロモプロピレート
イツプロチオラン	ジスルホトン	ピラクロホス	ヘキサクロベンゼン
イブロジオン	シハロトリン	ピラゾキシフェン	ヘキサコナゾール
イブロベンホス	シハロホップブチル	ピラフルフェンエチル	ヘキシチアゾクス
イマザメタベンズメチル	ジフェノコナゾール	ピリダフェンチオン	ベルメトリン
イマザリル	シフルトリン	ピリダベン	ベンコナゾール
イミダクロプリド	ジフルフェニカン	ピリダリル	ベンシクロン
イミベンコナゾール	ジフルベンズロン	ピリフェノックス	ベンゾフェナップ
インドキサカルブ	シプロコナゾール	ピリフタリド	ベンダイオカルブ
ユニコナゾールP	シプロジニル	ピリブチカルブ	ペンディメタリン
エスプロカルブ	シペルメトリン	ピリプロキシフェン	ペンフレセート
エチオフェンカルブ	シマジ	ピリミカーブ	ホサロン
エチオン	ジメタメトリン	ピリミジフェン	ホスチアゼート
エディフェンホス	ジメチピン	ピリミホスメチル	ホスメット
エトキサゾール	ジメチルピンホス	ピリメタニル	ホレート
エトフェンプロックス	ジメテナミド	ピロキロン	マラチオン
エトプロホス	ジメトエート	ファモキサドン	ミクロブタニル
エトリジアゾール	ジメトモルフ	フィプロニル	メタミドホス
エトリムホス	シメトリン	フェナミホス	メタラキシル及びメフェノキサム
エンドスルファン	シモキサニル	フェナリモル	メチオカルブ
エンドリン	シラフルオフェン	フェニトロチオン	メチダチオン
オキサジアゾン	シンメチリン	フェノキサニル	メトキシフェノジド
オキサジキシル	スピロジクロフェン	フェノチオカルブ	メトブレン
オキサミル	ターバシル	フェノブカルブ	メトミノストロビン
オキシカルボキシシ	ダイアジノン	フェリムゾン	メトラクロール
オキシフルオルフェン	チアクロプリド	フェンアミドン	メトリブジン
オリザリン	チアベンダゾール	フェンスルホチオン	メフェナセツト
カズサホス	チアメトキサム	フェンチオン	メプロニル
カフェンストロール	チオジカルブ及びメソミル	フェントエート	モノクロトホス
カルバリル	チオベンカルブ	フェンバレレート	リニューロン
カルフェントラゾンエチル	チオメトン	フェンピロキシメート	レナシル
カルプロバミド	チフルザミド	フェンコナゾール	

結果及び考察

1 検査結果概要

平成 24 及び 25 年度の 2 年間を通じて県内産農産物 200 検体について、のべ 36,550 項目の残留農薬検査を実施したが、食品衛生法に定められた残留基準値を超過したものはなかった(表 2、表 3)。

次に、一部の農薬について残留基準値以下であるが定量限界値を超えて検出(以下、「検出」という)された事例があったため、その概要をまとめた。平成 24 年度は、100 検体中 33 検体(33%)から農薬が検出された。のべ 17,510 項目中 62 項目が検出され検出率は 0.35%であった。平成 25 年度は 100 検体中 49 検体(49%)から農薬が検出された。のべ 19,040 項目中 91 項目が検出され検出率は 0.48%であった。2 年間の合計では、200 検体中 82 検体(41%)、検査した 36,550 項目中 153 項目の農薬が検出され、検出率は 0.42%であった。

検出された農薬は、平成 24 年度は 24 種類であり、そのうち 7 種類の農薬が複数の農産物から検出された。平成 25 年度は、32 種類の農薬が検出され、そのうち 15 種類の農薬が複数の農産物から検出された。また、アセタミプリドなど 20 種類の農薬については、平成 24 及び

25 年度の両年度で検出された。

検出された農薬については、生産現場での使用実績等を調査したが、一部の農薬については該当検体への使用が確認できないものもあった。

2 残留農薬検出状況(表 3)

(1) いちご

平成 24 年度はアセタミプリドなど 8 種類の農薬が検出され、平成 25 年度はアセタミプリドなど 13 種類の農薬が検出された。平成 24 及び 25 年度のどちらの検査でも検出された農薬はアセタミプリド、アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、テブフェンピラド、フェンピロキシメートの 5 種類であった。

平成 25 年度に検出されたピテルタノールは既に失効している農薬であったが、失効以前にはいちごでの使用が認められており(適用あり)、当該農薬を含む商品の使用が確認された。失効農薬については、安全性に問題がある販売禁止農薬に指定されたもの以外ならば、商品の容器又は包装に記載されている登録情報、有効期限等に従った使用は認められており⁵⁾、ピテルタノールは販売禁止農薬に指定されていない⁶⁾。また、平成 25 年度に検出されたプロチオホスについては、適用はあったが、該当検体に対する使用実績がなかった。その他に検出された農薬は適用があり、適正に使用されていた。

表 2 条例検査の結果

農産物	平成24年度					平成25年度				
	検体搬入月	検体数	検査数※1 (項目)	農薬検出数 (検体)	農薬検出数 (項目)※2	検体搬入月	検体数	検査数※1 (項目)	農薬検出数 (検体)	農薬検出数 (項目)※2
いちご	2	10	1,720	7	15	2	10	1,660	7	16
えだまめ	-	-	-	-	-	7	10	1,980	4	7
キャベツ	-	-	-	-	-	8	10	1,910	2	2
こんにゃくいも	-	-	-	-	-	11	10	2,060	2	3
スイートコーン	8	10	1,850	0	0	-	-	-	-	-
たまねぎ	6	10	1,640	0	0	-	-	-	-	-
トマト	-	-	-	-	-	5	10	1,840	6	7
なす	8	10	1,730	5	7	8	10	1,850	5	5
にら	5	10	1,860	4	4	-	-	-	-	-
ねぎ	12	10	1,160	4	5	-	-	-	-	-
ぶどう	-	-	-	-	-	9	10	1,970	10	25
ブロッコリー	12	10	1,660	0	0	12	10	1,810	0	0
ほうれんそう	10	10	1,980	1	1	10	10	2,010	5	9
りんご	11	10	1,880	10	27	10	10	1,950	8	17
レタス	7	10	2,030	2	3	-	-	-	-	-
計		100	17,510	33	62		100	19,040	49	91

※1 検査数=(1検体あたりの検査項目数)×(検体数)

※2 検体間での重複項目も含み全てカウントした

表3 農産物から検出された農薬

農産物	平成24年度				平成25年度			
	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)	検出農薬	検出数	検出値 (ppm)	残留基準値 (ppm)
いちご	アセタミプリド	3	0.013 ~ 0.078	3	アセタミプリド	4	0.010 ~ 0.66	3
	アゾキシストロビン	2	0.014 ~ 0.092	10	アゾキシストロビン	1	0.050	10
	クレソキシムメチル	3	0.011 ~ 0.054	5	エトキサゾール	1	0.010	0.5
	ジフェノコナゾール	2	0.026 ~ 0.050	5	クレソキシムメチル	1	0.80	5
	テトラジホン	1	0.046	1	クロルフェナビル	1	0.005	5
	テブフェンピラド	1	0.066	1	テブフェンピラド	1	0.008	1
	フェンピロキシメート	2	0.012 ~ 0.037	0.5	ビテルタノール	1	0.012	1
	ヘキシチアゾクス	1	0.29	2	ピリダベン	1	0.010	2
					フェンピロキシメート	1	0.011	0.5
えだまめ	—	—	—	—	シベルメトリン	3	0.047 ~ 0.065	5
					シラフルオフェン	1	0.067	2
					フェンピロキシメート	1	0.030	2
					フルフェノクスロン	1	0.017	5
					ヘキシチアゾクス	1	0.009	2
キャベツ	—	—	—	—	—	—	—	
こんにゃくいも	—	—	—	—	—	—	—	
スイートコーン	検出農薬なし				—	—	—	—
たまねぎ	検出農薬なし				—	—	—	—
トマト	—	—	—	—	アセタミプリド	2	0.008 ~ 0.020	2
					トリフルミゾール	1	0.01	2
					ピリダベン	2	0.022 ~ 0.038	5
					ファモキサドン	1	0.09	2
					プロシミドン	1	0.01	5
なす	アクリナトリン	1	0.013	0.5	クロルフェナビル	1	0.017	1
	アセタミプリド	1	0.046	2	シアゾファミド	1	0.007	0.5
	イプロジオン	1	0.020	5	シベルメトリン	1	0.032	0.5
	クロルフェナビル	1	0.053	1	トルフェンピラド	1	0.22	2
	シアゾファミド	2	0.025 ~ 0.041	0.5	ピリダリル	1	0.043	1
	プロシミドン	1	0.007	5				
にら	アセタミプリド	1	0.014	5	—	—	—	—
	イミダクロプリド	1	0.006	1				
	クロチアニジン	1	0.006	15				
	プロチオホス	1	0.010	0.1				
ねぎ	イプロジオン	1	0.008	5	—	—	—	—
	クレソキシムメチル	1	0.75	2				
	シベルメトリン	1	0.005	5				
	チアメトキサム	1	0.013	2				
	トルフェンピラド	1	0.065	5				
ぶどう	—	—	—	—	イプロジオン	4	0.010 ~ 0.19	25
					イミダクロプリド	4	0.020 ~ 0.064	3
					シプロジニル	5	0.030 ~ 0.21	5
					シベルメトリン	2	0.010 ~ 0.11	2
					テブコナゾール	3	0.013 ~ 0.11	10
					ファモキサドン	4	0.005 ~ 0.057	2
ブロッコリー	検出農薬なし				検出農薬なし			
ほうれんそう	クロチアニジン	1	0.008	3	イミダクロプリド	3	0.027 ~ 0.099	15
					クロチアニジン	1	0.055	3
					シベルメトリン	1	0.38	2
					フルフェノクスロン	4	0.021 ~ 0.42	10
りんご	アセタミプリド	3	0.029 ~ 0.037	2	アセタミプリド	1	0.007	2
	エトキサゾール	1	0.005	0.5	カルバリル	1	0.16	1
	クロチアニジン	1	0.008	1	クロルピリホス	2	0.006 ~ 0.016	1
	クロルピリホス	6	0.006 ~ 0.039	1	シプロジニル	2	0.028 ~ 0.096	5
	クロルフェナビル	1	0.022	2	シラフルオフェン	2	0.018 ~ 0.12	3
	シラフルオフェン	5	0.046 ~ 0.068	3	トリフロキシストロビン	5	0.006 ~ 0.073	3
	トリフロキシストロビン	10	0.016 ~ 0.34	3	プロチオホス	1	0.009	0.3
					プロモプロビレート	1	0.18	2
レタス	チアメトキサム	1	0.012	3	—	—	—	—
	ピリダリル	1	0.030	20				
	プロシミドン	1	0.043	5				

(2) えだまめ

平成 25 年度のみ検査を実施し、シペルメトリンなど 5 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があった。ただし、シラフルオフェン、フェンピロキシメート、フルフェノクスロン、ヘキシチアゾクスについては、該当検体に対する使用実績がなかった。その他は適正に使用されていた。

(3) キャベツ

平成 25 年度のみ検査を実施した。プロシミドンが 2 検体から検出された。

適用のある農薬であり、適正に使用されていた。

(4) こんにゃくいも

平成 25 年度のみ検査を実施し、イミダクロプリドなど 2 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があった。ただし、トリフルミゾールについては該当検体に対する使用実績がなかった。その他は適正に使用されていた。

(5) スイートコーン

平成 24 年度のみ検査を実施した。農薬は検出されなかった。

(6) たまねぎ

平成 24 年度のみ検査を実施した。農薬は検出されなかった。

(7) トマト

平成 25 年度のみ検査を実施し、アセタミプリドなど 5 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があり、適正に使用されていた。

(8) なす

平成 24 年度はアクリナトリンなど 6 種類の農薬が検出され、平成 25 年度はクロルフェナピルなど 5 種類の農薬が検出された。平成 24 及び 25 年度のどちらの検査でも検出された農薬は、クロルフェナピル、シアゾファミドの 2 種類であった。

全ての農薬に適用があった。ただし、平成 25 年度に検出されたトルフェンピラドは、該当検体に対する使用実績がなかった。その他は適正に使用されていた。

(9) にら

平成 24 年度のみ検査を実施し、アセタミプリドなど 4 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があった。ただし、アセタミプリドおよびプロチオホスについては、該当検体に対する使用実績がなかった。その他は適正に使用されていた。

(10) ねぎ

平成 24 年度のみ検査を実施し、イプロジオンなど 5 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があり、適正に使用されていた。

(11) ぶどう

平成 25 年度のみ検査を実施し、イプロジオンなど 7 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があり、適正に使用されていた。

(12) ブロッコリー

平成 24、25 年度ともに農薬は検出されなかった。

(13) ほうれんそう

平成 24 年度はクロチアニジンが 1 検体から検出され、平成 25 年度はイミダクロプリドなど 4 種類の農薬が検出された。平成 24 及び 25 年度のどちらの検査でもクロチアニジンが検出された。

両年度で検出されたクロチアニジンは適用のない農薬であった。ただし、クロチアニジンはほうれんそうに適用のあるチアメトキサムの代謝物であり、残留基準の留意点としてチアメトキサムの使用に基づくクロチアニジンの残留を含むとされている。平成 24 年度のクロチアニジン検出検体に関しては、生産現場でチアメトキサムを適正に使用していたことが確認された。また、平成 25 年度のクロチアニジン検出検体に関しては、クロチアニジンまたはチアメトキサムを該当検体に使用した実績がなかった。その他に検出された農薬は適用があり、適正に使用されていた。

(14) りんご

平成 24 年度はアセタミプリドなど 7 種類の

農薬が検出された。平成 25 年度はアセタミプリドなど 10 種類の農薬が検出された。平成 24 及び 25 年度のどちらの検査でも検出された農薬は、アセタミプリド、クロルピリホス、シラフルオフェン、トリフロキシストロビンの 4 種類であった。

平成 25 年度に検出されたプロチオホス及びプロモプロピレート（フェニソプロモレート）は適用のない農薬であった。ただし、平成 25 年度の時点でプロチオホスはりんごから適用が削除され、プロモプロピレートはりんごに適用があったが失効した農薬であり、一方で、いずれも販売禁止農薬に指定された農薬ではなかった⁶⁾。なお、プロチオホスを含む商品は使用が確認され、プロモプロピレートについては該当検体への使用実績がなかった。その他に検出された農薬には適用があり適正に使用されていた。

(15) レタス

平成 24 年度のみ検査を実施した。チアメトキサムなど 3 種類の農薬が検出された。

全ての農薬に適用があり、適正に使用されていた。

いて」平成 22 年 12 月 24 日、食安発 1224 第 1 号

- 5) 農林水産省：無登録農薬と失効農薬の関係
http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_point/mu_sikko_kankei.html
- 6) 農林水産省：農薬の販売・使用の禁止
http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_kinsi/index.html

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局安全部長「食品衛生法等の一部を改正する法律による改正後の食品衛生法第 11 条第 3 項の施行に伴う関係法令の整備について」平成 17 年 11 月 29 日、食安発第 1129001 号
- 2) 厚生労働省医薬食品局安全部長「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法（別添）」平成 17 年 1 月 24 日、食安発第 0124001 号
- 3) 厚生労働省医薬食品局安全部長「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、食安発第 115001 号
- 4) 厚生労働省医薬食品局安全部長「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

【資料】 「冷凍食品農薬混入事件」への対応について

須藤和久 岡田智行 茂木修一* 清水明子

群馬県内の食品加工メーカーの工場で製造された冷凍食品に対して、平成 25 年 11 月 13 日以降、全国から異臭がするとの苦情がメーカー側に複数件寄せられた。調査の結果、有機リン系農薬のマラチオンが極めて高濃度検出され、「農薬混入事件」として該当製品を回収する事態に至った。当センターでは、事件発生以降、有症苦情として受付・提供された県内外の同社製品 30 検体について、マラチオンを対象とした残留農薬検査を実施した。その結果、いずれの検体も定量下限値未満であった。

Key words : 冷凍食品 有機リン系農薬 マラチオン

はじめに

平成 25 年 11 月 13 日から 12 月 29 日にかけて、株式会社アクリフーズ群馬工場（群馬県邑楽郡大泉町吉田 1201）で製造された冷凍食品類（冷凍ピザ、フライ類、コロッケ等）に対して異臭がするとの苦情が会社側に複数件寄せられた。同社で調査を行ったところ、当該食品から有機リン系農薬のマラチオンが検出され、一部の食品から 2,200ppm と極めて高濃度検出されたことから、マラチオンの混入が疑われる同工場製造の冷凍食品について回収が行われることとなった。

群馬県では、12 月 29 日にアクリフーズ社から自社製品への農薬混入に対して自主回収を行う旨の報告を受け、翌 12 月 30 日に館林保健福祉事務所の職員 4 名で工場の立ち入り調査を行った。工場内で使用されている薬剤リストにはマラチオンは確認されず、苦情品の汚染が均一でないことから、通常の製造工程上で汚染された可能性は低いものと考えられた。また、検出されたマラチオンは高濃度の汚染であり、原材料に由来するものとは考えられず、当該製造施設における製造工程上で汚染された可能性は低いと判断された。

群馬県警による捜査の結果、マラチオンの混入原因については、意図的に混入させられたものとして、最終的に平成 26 年 1 月 25 日に容疑者が逮捕されるに至った。

当センターでは、アクリフーズ社からの自主回収の報告を受けて以降、平成 26 年 1 月 2 日から 1 月 29 日にかけて、有症苦情として受付・提供された県内外の同社製品 30 検体について、マラチオンを対象とした残留農薬検査を実施した。

検査方法

1 試料および試薬

1) 試料

県内から提供された冷凍食品 6 検体および県外から提供された冷凍食品 24 検体の合計 30 検体の食品を対象とした（表 1）。

2) 標準品および試薬等

農薬標準品は、通常の多成分一斉分析法で使用している混合標準液（関東化学製）を用いた。標準液の調製および試験溶液の調製には、残留農薬分析用のトルエンおよびアセトンを用いた。

2 試験溶液の調製

試験溶液の調製方法を図 1 に示す。

試料の均質化は、試料量の多いものは粉碎機（Retsch 製 GM200）で行い、少ないものは乳鉢および乳棒を用いて擦り潰す方法で行った。均質化した試料 10g に酢酸エチル 75mL および無水硫酸ナトリウム 75g を加え、5 分間細砕した後、吸引ろ過し、ろ液を採取した。ろ紙上の残留物を酢酸エチル 20mL で 3 回洗い、これらの洗液と先のろ液を合わせて 40℃以下で濃縮

* 現 西部環境森林事務所

表 1 検査を行った検体

検体搬入日	検体種類 ^{注)}	商品表示 内容量	提供残品	供試量
H26年1月2日	グラタン	2個入 400g	1個 200g	1個
	コロッケ	8個入 176g	4個 88g	2個
1月4日	グラタン	4個入 140g	2個 70g	1個
1月6日	コロッケ	8個入 176g	6個 132g	3個
	ビザ	2枚入 230g	2枚 230g	1枚
1月8日	グラタン*	4個入 120g	1個 30g	1個
	ビザ	3枚入 279g	2枚 186g	1枚
	グラタン	4個入 120g	2個 60g	1個
	コロッケ	8個入 176g	2個 44g	1個
1月9日	コロッケ	8個入 176g	4個 88g	2個
	パイシート	4枚入 300g	2枚 150g	1枚
1月10日	グラタン	4個入 120g	2個 60g	1個
	グラタン	4個入 120g	3個 90g	1個
	グラタン	4個入 120g	2個 60g	1個
	フライ類*	6個入 150g	2個 50g	1個
	コロッケ*	8個入 176g	6個 132g	3個
	コロッケ	8個入 184g	3個 69g	2個
1月14日	ビザ	3枚入 297g	2枚 198g	1枚
1月15日	フライ類	6個入 150g	2個 50g	1個
	ビザ	3枚入 279g	2枚 186g	1枚
1月20日	フライ類	5個入 125g	3個 75g	1個
	ビザ*	3枚入 297g	1枚 99g	1枚
1月29日	グラタン*	4個入 120g	3個 90g	1個
	フライ類*	6個入 150g	2個 50g	1個

注) 検体種類に*がついたものは、群馬県内より提供された検体。
それ以外は県外より提供された検体。

した後、酢酸エチルで 10mL に定容し、抽出液とした。

この抽出液を 2mL 分取し、これに酢酸エチル 1.5mL 加えた後、シクロヘキサンで 10mL に定容した。これを 3,000rpm で 5 分間遠心分離し、得られた上澄みの 5mL を GPC により精製した。GPC 精製は、LC 部分は島津製 LC-10AT を用い、カラムおよびガードカラムは CLNpak EV-2000 AC および EV-G AC (いずれも Shodex 社製) をそれぞれ用いた。溶出は、酢酸エチル：シクロヘキサン (35:65) により流速 5mL/min で行い、事前に確認したアクリナトリンおよびトリシクラゾールの溶出時間の間を溶出液の分取範囲とした。

GPC 精製により得られた溶出液を 0.1mL 程度まで濃縮し、濃縮液にアセトニトリル：トルエン (3:1) を加えて 2mL とし、混和した後、固相カラム ENVI-CARB/LC-NH₂ (SUPELCO 製 500mg/500mg) で精製を行った。アセトニトリル：トルエン (3:1) 20mL で溶出し、得られた溶出液を 0.1mL 程度まで濃縮した後、アセト

試料の均質化(試料粉碎機または乳鉢)

均質化試料秤取 (10.0g)

— 酢酸エチル 75 mL

— 無水硫酸ナトリウム 75g

ホモジナイズ (5分間)

吸引ろ過

— ろ紙残渣を酢酸エチル 20mL×3回洗浄

10mL以下に溶媒留去

酢酸エチルで 10mL に定容……抽出液①

抽出液①を 2mL 分取

— 酢酸エチル 1.5mL 添加

シクロヘキサンで 10mL に定容

遠心分離 (3,000rpm、5分間)

上澄液 5mL を GPC で精製

溶出液濃縮

固相カラム ENVI-CARB/LC-NH₂ で精製

溶出液濃縮

アセトンで 2mL に定容

GC/MS で測定

図 1 試験溶液の調製方法

ンで正確に 2mL に定容し、これを GC/MS 測定試験溶液とした。

3 装置

GC/MS による測定は以下の条件で行った。

<装置>

- ・ GC 部 : Agilent 6890
- ・ MSD 部 : Agilent 5973N

<測定条件>

- ・ カラム : DB-XLB (30m x 0.25mm x 0.1um)
- ・ キャリアガス : He
- ・ カラム温度 : 80°C (1.5 分) - [20°C/分] - 140°C - [4°C/分] - 200°C - [8°C/分] - 300°C (5 分)

- ・ 注入量：10 μ L（ソルベントベント注入）
- ・ 注入口温度：40 $^{\circ}$ C (0.2 分) – [12 $^{\circ}$ C/秒] – 270 $^{\circ}$ C (10 分) – [0.5 $^{\circ}$ C/秒] – 271 $^{\circ}$ C (10 分)
- ・ イオン化：EI、イオン源温度：250 $^{\circ}$ C
- ・ 測定モード：SIM
- ・ 測定イオン：m/z127、158

結果および考察

1 試験方法の検討

1) 検査試料の採材

本来は、検体全てを均質化する、あるいは縮分・均質化して検査に供試するが、今回の場合は、事件の性質上、該当物質の検出があった場合は、製品に近い形状での検体保存が求められた。そこで、提供された検体のうち、数量が少ない検体は全量を用いたが、全体を通して、可能な限り提供時の検体の形状を保存するように採材を行った（表 1）。

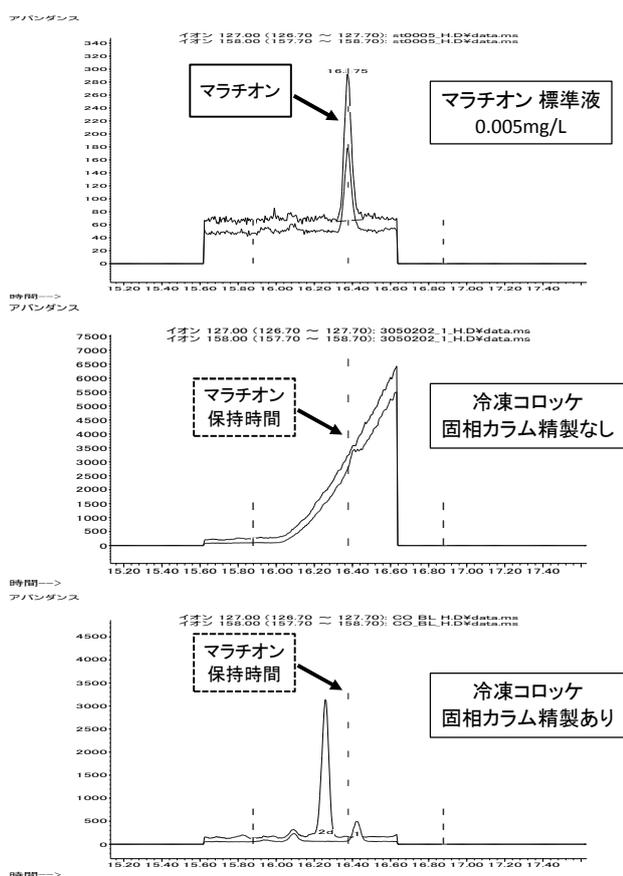


図 2 固相カラム ENVI-CARB/LC-NH₂ による精製の効果（冷凍コロッケ）

図はモニターイオン m/z127、158 のクロマトグラムを重ね書きしたもの

2) 抽出・精製方法の検討

試料溶液の調製方法は、検査開始当初は、当センター SOP に従って行うこととした。この方法は、基本的な操作は、平成 20 年 3 月 7 日厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課事務連絡「食品中に残留する有機リン系農薬に係る試験法について」および平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「GC/MS による農薬等の一斉試験法（畜水産物）」に準拠した方法であり、具体的には、図 1 のフローにおいて、GPC 精製までは同一操作を行うが、GPC 精製後は、得られた濃縮液をアセトンで定容し、そのまま GC/MS 測定を行うものである。

この方法を用いて、平成 26 年 1 月 2 日および 4 日に搬入された冷凍コロッケ 1 検体および冷凍グラタン 2 検体を検査したところ、冷凍コロッケの GC/MS 測定において、マラチオンの保持時間前後に大きな夾雑物ピークが検出され、マラチオンが測定不能となった。そこで、GPC 精製の後に、固相カラム ENVI-CARB/LC-NH₂（SUPELCO 製 500mg/500mg）による精製操作を加えたところ、問題の妨害ピークは概ね消失した（図 2）。固相カラム精製により妨害ピーク全てがなくなったわけではないが、マラチオンピークそのものと重複する夾雑物ピークがなくなったことから、前述の SOP に固相カラム ENVI-CARB/LC-NH₂ 精製を付加した方法で検査を行うこととした。

また、冷凍コロッケのマラチオン保持時間付近に検出された大きな夾雑物ピークのスペクトルを、データベース（NIST05）により検索したところ、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）と推定された（図 3）。パルミチン酸は、バター、ショートニングおよびラード等に多く含まれる飽和脂肪酸であり、1 月 2 日搬入の冷凍コロッケにもショートニングが原材料として使用されていた。一方、同時に測定を行った冷凍グラタン 2 検体も、使用原材料をみるとバター等が使用されているが、同様の夾雑物ピークは検出されなかった。試料中に含まれる油脂成分の種類あるいは量によっては、GPC 精製のみで油脂分を除去可能な試料または除去しきれない試料があると思われる、今回用いた固相カラム ENVI

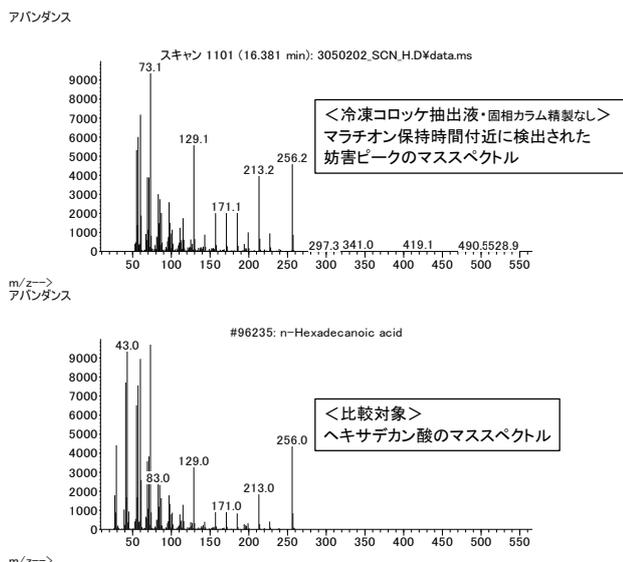


図 3 冷凍コロケ抽出液で検出された夾雑物ピークのマスペクトル

-CARB/LC-NH₂ を含め、さらなる精製手法を今後検討する必要があると思われる。

3) 定量限界

今回の GC/MS の測定条件で、マラチオンの検出ピークの S/N 比が 10 以上となる濃度は、0.005mg/L であった。この濃度は、図 1 に示した操作方法から換算すると、検体あたり 0.01ppm に相当する。残留農薬基準値が設定されていない加工食品は、一律基準 0.01ppm による規制対象とするのが原則であるが¹⁾、この場合、今回の定量下限値と同値となる。本来であれば、基準値よりも低い濃度を定量下限値とすべきであるが、検査方法の検討時間が限られていたことから、今回は定量下限値を 0.01ppm (GC/MS 測定濃度で 0.005mg/L) とした。

4) 添加回収試験

アクリフーズ社が示した農薬混入が疑われる該当商品の中で、検査依頼が予測される冷凍食品の代表的な 3 種類 (グラタン、コロケおよびピザ) について、初回の検査と並行して、添加回収試験を行った。添加対象として用いた試料は、グラタンおよびピザについては、アクリフーズ社以外のメーカーが製造した市販同等品を別途購入して供試し、コロケについては 1 月 2 日に検査依頼を受けた検体を用いた。なお、いずれの試料も、マラチオンが定量下限値

表 2 添加回収試験結果

試料	回収率%	変動係数%
冷凍グラタン	86.6	1.1
冷凍コロケ	107.2	1.5
冷凍ピザ	105.7	3.2

0.01ppm 未満であることも同時に確認した。マラチオン標準品の添加量は、GC/MS 測定での妨害ピークの影響を考慮して、定量下限値の 10 倍とし、試料 10g あたり 1mg/L アセトン溶液を 1mL 添加し、回収試験を行った。その結果、いずれも回収率および変動係数は良好であった (表 2)。検査時間の短縮のため、初回以後の検査では、検査と並行して添加回収試験は行わなかった。

2 検査結果

検査を行った 30 検体全てで、マラチオンは定量下限値未満であった。一方、厚生労働省が発表した今回の事件に関して、全国の各自治体で行った調査・検査の集約結果では、有症事例の相談件数が 2,385 件、マラチオン検査検体数 998 (マラチオン検出検体数は 0) であった (平成 26 年 2 月 28 日 17 時現在)²⁾。

今回の事件の検査対応を通して、改めて加工食品、特に油脂分の多い加工食品の精製手法の検討が不十分であると感じた。特に、多成分一斉分析法としての、加工食品に対する検査方法の確立が急務であると思われる。

文献

- 1) 厚生労働省：ポジティブリスト制度について (Q&A) 【加工食品について】、<http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu2/dl/060329-1g.pdf>
- 2) 厚生労働省：農薬 (マラチオン) が検出された冷凍食品に関連する健康被害が疑われる事例について (第 30 報)、<http://www.mhlw.go.jp/stf/houdou/0000038732.html>

【資料】 生食用食肉の新しい検査法について

池田美由紀* 川島遥 阿久沢孝文** 武井文子*** 小池裕子***

はじめに

平成23年4月から5月にかけて富山県などの焼肉チェーン店で腸管出血性大腸菌による食中毒事件が発生した。この事件は牛肉の生食が原因と考えられ、多数の重症者だけでなく最終的に5名が死亡するなど深刻な事態に至った。

これを契機として、厚生労働省から、平成23年9月12日付け食安発0912第7号「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」において生食用食肉（牛肉）の規格基準が、平成23年9月26日付け食安発第0926第1号「生食用食肉の腸内科細菌科菌群の試験法について」（以下「通知法」という。）が通知された。

当センターで実施している行政検査は、食品衛生法及び厚生労働省からの通知等の試験検査法に基づき精度・手順を確認した上で試験検査実施標準作業書（以下「SOP」という。）を作成し実施している。

今回、通知法に基づいたSOPを作成するにあたり、実験検討した結果、若干の知見を得たので報告する。

規格基準について

従来、国内では食品衛生法に係る衛生指標菌として大腸菌群や糞便系大腸菌群を検出する試験法を用いている。今回、腸管出血性大腸菌及び食中毒発生時の危害が大きいと考えられるサルモネラ属菌を排除することを目的として、国際的にも認められている腸内細菌科菌群が衛生指標菌として採用された。腸内細菌科菌群のイメージは図1のとおりであり多くの菌が含まれる。

規格基準に示された生食用食肉の成分規格では、「生食用食肉は、腸内細菌科菌群が陰性でなければならない。」とされている。これは、生食用に加工された同一ロットの製品の25ヶ所からそれぞれ25gを検査したときに、腸内細菌科菌群が「陰性」であれば腸管出血性大腸菌やサルモネラ属菌が存在しないと考えられる統計学的なデータを国が検証し採用したものである。

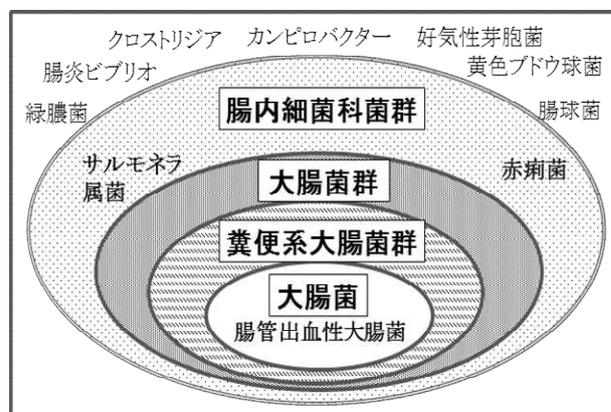


図1 腸内細菌科菌群のイメージ

通知法の検討

1 培地の選定

(1) 使用菌株

当センターで保有している食品から分離された菌株及び標準菌で、大腸菌やサルモネラ属菌等腸内細菌科菌群に属するもの並びに緑膿菌や黄色ブドウ球菌等腸内細菌科菌群に属さない菌種を含む15種を用いた。

(2) 方法

通知法のフローチャート（図2）に示された培地のうち、当センターで取り扱いのなかった選択増菌培地のEEブイヨン（緩衝ブリリアントグリーン胆汁ブドウ糖ブイヨン;Buffered Brilliant Green Bile Glucose Broth）、選択分離培地のVRBG寒天培地（バイオレットレッド胆汁ブドウ糖寒天培地;Violet Red Bile Glucose Aga

* 現 保健予防課

** 現 平成25年3月退職

*** 現 平成26年3月退職

r) 及びブドウ糖発酵性試験用培地のそれぞれについて、菌の発育及び検出状況の違い並びに培地作成時の取り扱いやすさ及びコスト等を比較検討した。

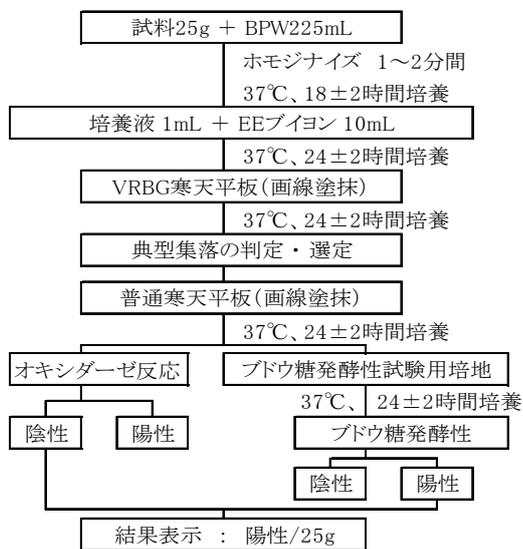


図2 フローチャート

2 市販牛肉（加熱用）からの分離

(1) 試料

平成24年度に2回実施された衛生実態調査で使用した20検体ずつ合計40検体を試料とした。

(2) 方法

フローチャート（図2）に従い一連の検査を実施し検出状況を確認した。

3 夾雑菌存在下での陽性菌検出実験

(1) 試料

滅菌鶏ミンチ肉の基材に夾雑菌として、3.2.の試料から検出された2種の腸内細菌科菌群陰性菌と当センターが保有している9種の陽性菌（大腸菌やサルモネラ属菌等）をそれぞれ1種類ずつ添加し、18通りの試料を作成した。

(2) 方法

フローチャート（図2）に従い一連の検査を実施し陽性菌の検出状況を確認した。

結果および考察

1 培地の選定

EEブイオンは2社を検討した。菌種により培養後の発色状況や濁り具合に若干の違い認められた。VRBG寒天平板培地は、4社を検討した。メーカーにより、同一菌株の集落の色調及び形

状が大きく異なるものもあった。ブドウ糖発酵性試験用培地は、市販されていない1社のものを含め2社を検討し、良好な結果を得ることができた。

今回、3種類の培地を選定するために複数のメーカーのものを検討した結果、判定のしやすさ、作成時の煩雑さ及びコスト等を考慮し、それぞれ1社に選定した。

2 市販牛肉（加熱用）からの分離状況

衛生実態調査では、対象が加熱用であるためすべての検体が腸内細菌科菌群陽性となると予想していたが、40検体中3検体については菌の生育はあったものの確認試験において陰性となった。この3検体から検出された菌を同定キットで検索したところ、*Acinetobacter baumannii*及び*Aeromonas hydrophila*であった。このことから、腸内細菌科菌群が陰性であっても何らかの菌に汚染されていることが示唆された。

3 夾雑菌存在下での陽性菌の検出

夾雑菌として腸内細菌科菌群陰性菌を陽性菌と混合しても、VRBG寒天平板上から複数のコロニーを選定することにより、検体が陽性となることが確認できた。

まとめ

今回導入された試験法を検討した結果、腸内細菌科菌群の検出が適切にできることを確認するとともに培地作成時の取り扱いやすさ及びコスト等を比較検討し、SOPを作成することができた。

なお、厚生労働省はこの規格基準は100%の安全を保証するものでもなく、生肉を推奨するものではないとしている。さらに、高齢者・子ども・免疫力が低下している人は食べるべきでないとも説明している。今回の実験においても、腸内細菌科菌群が陰性となった検体から、日和見感染などを起こす菌が分離されたことなどからも安全の保証がないことが明らかになった。

近年、食品の流通の拡大や形態の変化、食文化の多様化に伴い新しい検査技術が求められている。それらに迅速に対応し行政検査により、食の安全に貢献できるよう今後も努めていきたい。

【資料】 平成 24～25 年度食中毒菌衛生実態調査結果

川島遙 池田美由紀* 塩原正枝** 小池裕子***

はじめに

平成 23 年に発生した焼肉チェーン店での食中毒や平成 24 年の白菜漬けによる食中毒など、腸管出血性大腸菌による大規模な食中毒が発生している。牛肉だけでなく、生野菜もその原因となっており、生食用野菜の衛生管理は重要な課題となっている。

群馬県では食中毒発生の未然防止対策を図るため、県内に流通している牛肉、生食用野菜類の細菌汚染実態を把握するとともに、それらを提供する飲食店等への指導及び消費者への情報提供に資することを目的として、食中毒菌衛生実態調査要領を作成し調査を実施した。平成24年度は県内に流通している食肉（牛肉）、平成25年度は生食用野菜について、細菌汚染実態を把握するため腸管出血性大腸菌、サルモネラ属菌を含めた細菌検査を実施した。

試料及び方法

1 試料

(1) 平成24年度

牛肉（品目：成形肉、スライス肉等）40検体を2回に分け、食品衛生監視員により買い上げ、搬入された。

(2) 平成25年度

生食用と記載のある芽物野菜（品目：カイワレ、ブロッコリースプラウト、豆苗など）及び葉物野菜（サラダ菜、みず菜、サンチュなど）39検体を2回に分け、食品衛生監視員により買い上げ、搬入された。

* 現 保健予防課

** 現 安中保健福祉事務所

*** 現 平成26年3月退職

2 検査項目

(1) 平成 24 年度

腸管出血性大腸菌 O26、O157 およびサルモネラ属菌の 3 項目とした。

(2) 平成25年度

腸管出血性大腸菌 O26、O111、O157、大腸菌 (*E.coli*)、サルモネラ属菌の 5 項目とした。

3 検査方法

(1) 平成 24 年度

「腸管出血性大腸菌 O26、O111 及び O157 の検査法について（平成 24 年 5 月 15 日付け食安監発 0515 第 1 号）」、「平成 23 年度食品の食中毒菌汚染実態調査実施要領（平成 23 年度 6 月 20 日付け食安発 0620 第 2 号）」に準じた標準作業書および GLP に準ずる標準作業書を作成し実施した。

1) 腸管出血性大腸菌 O26、O157

検体 25g をストマック袋に採取し mEC 培地 225mL を加え 1 分間のストマッカー処理をし、 $42\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 22 ± 2 時間、前増菌した。前増菌培養液を免疫磁気ビーズ法により濃縮し、濃縮液を分離平板培地（O26：CT-RMAC 寒天培地、クロモアガーO26/O157 培地、O157：CT-SMAC 寒天培地、クロモアガーO157 培地）に画線塗抹し $36\pm 1^{\circ}\text{C}$ で 18～24 時間培養した。各分離平板培地から血清群 O26 及び O157 と疑われるコロニーを釣菌し、生化学的性状試験および血清型別試験を行った。

2) サルモネラ属菌

1) 検体25gをストマック袋に採取し、緩衝ペプトン水（BPW）225mLを加え、1分間のストマッカー処理を行った後、 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、 22 ± 2 時間、前増菌した。前増菌培養液0.1mLをRappaport-Vassiliadis培地10mLに、また1.0mLをTetrathionate培地10mLに接種し、 $42\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 、 22 ± 2 時間培養した。

それぞれの培養液の1白金耳量をクロモアガーサルモネラ培地に画線塗抹し、 $37\pm 1^{\circ}\text{C}$ 、22

±2時間培養した。

各分離平板培地に発育、増殖した定型的な、あるいは疑わしい集落を釣菌して性状確認及び血清学的試験を行い同定した。

(2) 平成 25 年度

「腸管出血性大腸菌 O26、O111 及び O157 の検査法について（平成 24 年 12 月 17 日付食安監発 1217 第 1 号）」、「平成 24 年度食品の食中毒菌汚染実態調査実施要領（平成 24 年度 5 月 30 日付食安発 0530 第 1 号）」に準じた標準作業書および GLP に準ずる標準作業書を作成し実施した。

1) 腸管出血性大腸菌 O26、O111、O157

検体 25g をストマック袋に採取し mEC 培地 225mL を加え 1 分間のストマッカー処理し、42 ± 1℃、22 ± 2 時間、前増菌した。前増菌培養液から DNA 抽出を行い、Loop-mediated isothermal amplification（LAMP）法によりベロ毒素（Verotoxin=VT）遺伝子の検出試験を実施した。VT 遺伝子検出試験の結果、陰性であった場合は試験を終了とし、陽性であった場合は分離培養法、血清型別試験、生化学的性状試験を実施した。

2) 大腸菌（*E.coli*）

検体 25g をストマック袋に採取し、緩衝ペプトン水（BPW）225mL を加え、1 分間のストマッカー処理を行った後、37 ± 1℃、22 ± 2 時間、前増菌した。前増菌培養液 1mL を EC 発酵管 10mL に接種し、恒温水槽を用いて 44.5 ± 0.2℃、24 ± 2 時間培養した。培養後、EC 発酵管にガス発生を認めたものについて、その 1 白金耳量を酵素基質培地に接種し、使用説明書に従い培養及び判定を行った。EC 発酵管にガスの発生を認めないものは陰性とした。

3) サルモネラ属菌

平成 24 年度と同様とした。

結果

1 平成 24 年度

試料の内訳及び結果を表 1 に示した。

輸入肉の原産国はオーストラリア 15 検体、アメリカ 4 検体、ニュージーランド 1 検体であった。

腸管出血性大腸菌 O26、O157 及びサルモネラ

属菌は、すべての検体から検出されなかった。

表 1 試料(部位)別陽性検出数 平成 24 年度

	検体数	陽性検体数		
		腸管出血性大腸菌 O26	腸管出血性大腸菌 O157	サルモネラ属菌
成形肉*	10	0	0	0
スライス(国産)	10	0	0	0
スライス(輸入)	20	0	0	0
合計	40	0	0	0

*成形肉：切断した食肉を人工的につなぎ合わせ、成型加工を施したもの

2 平成 25 年度

試料の内訳及び結果を表 2 に示した。

表 2 試料(品目)別陽性率 平成 25 年度

	検体数	陽性検体数				
		腸管出血性大腸菌 O26	腸管出血性大腸菌 O111	腸管出血性大腸菌 O157	大腸菌	サルモネラ属菌
芽物野菜	30	0	0	0	6	0
葉物野菜	9	0	0	0	3	0
合計	39	0	0	0	9	0

腸管出血性大腸菌およびサルモネラ属菌はすべての検体から検出されなかった。大腸菌（*E.coli*）は芽物野菜から 6 検体、葉物野菜から 3 検体検出され、その陽性率はそれぞれ 19%、33%であった。

まとめ及び考察

平成 24 年度の検査では、牛肉から腸管出血性大腸菌 O26、O157、サルモネラ属菌は検出されなかった。平成 24 年度の検査では、同じ検体を使用して腸内細菌科菌群の検査を実施している。腸内細菌科菌群は大腸菌群の他にサルモネラ、赤痢菌、エルシニアを含み、生食用食肉の規格基準として平成 23 年に採用されたものである。食肉の処理工程の衛生状態の指標となるもので、腸内細菌科菌群が検出された場合、腸管出血性大腸菌に汚染される可能性があることを示している。別途標準作業書作成のための予備

試験として同じ加熱用食肉の検体で腸内細菌科菌群の検査を実施したところ、40検体中37検体から腸内細菌科菌群が検出された（【資料】「生食用食肉の新しい検査法について」参照）。生食用食肉を検査する場合、実際に腸管出血性大腸菌が検出される肉は少ない。厚生労働省による平成25年度食中毒菌汚染実態調査では、ミンチ肉、カットステーキ肉、生食用の食肉等を中心とした食肉から腸管出血性大腸菌は検出されていない¹⁾。そのため生食用食肉の検査としては、衛生的な取扱いの指標となる腸内細菌科菌群の検査は、腸管出血性大腸菌やサルモネラ属菌等の検査を個別に実施するより効率的だと考えられる。また、今回の衛生実態調査のような加熱用食肉の検査や営業施設の汚染度を確認する検査においても、腸内細菌科菌群検査は個別検査より適しているのではないかと考えられる。

腸管出血性大腸菌の検査法については、平成24年度は前増菌培養後分離培養を行った結果、腸管出血性大腸菌免疫血清に反応する菌株が5検体から検出された。これらの菌はイムノクロマトグラフィ法による確認試験においてVT試験陰性であり、腸管出血性大腸菌陰性の結果となった。その後平成24年12月に「腸管出血性大腸菌O26、O111及びO157の検査法について」が改正され、増菌培養後にVT遺伝子検出法によるスクリーニングが必須となった。そのため、平成25年度は分離培養法実施前にVT遺伝子検出法を実施したところ、すべての検体でVT遺伝子は検出されず、検査はその時点で終了となった。VT遺伝子検出法によるスクリーニングを実施すると、陰性の場合には検査開始翌日に判定することができる。この検査法ではVT遺伝子を持たない病原菌は検出できないが、標的をVTを産生する腸管出血性大腸菌O26、O111及びO157に限定する場合においては有効なスクリーニング法であると考えられる。

平成25年度の検査では、腸管出血性大腸菌、サルモネラ属菌は検出されなかったが、汚染の指標菌である大腸菌（*E.coli*）が39検体中9検体から検出され、全体の検出率は23%であった。平成25年度の試験品は生食用と記載のあるものを対象としている。水耕栽培のものが多く、土

などが付着していないことから十分に洗浄せず消費されることも考えられる。2006年にアメリカで発生したハウレン草によるO157食中毒²⁾、2011年にドイツ等で発生したフェヌグリークによるO104食中毒³⁾など、野菜が原因と推定される腸管出血性大腸菌の大規模な食中毒が各地で発生している。国内でもこれまでにキャベツ、メロン、白菜漬けなど農産物が原因と考えられる腸管出血性大腸菌食中毒が報告されている。生野菜にも食中毒の危険があることを認識してもらい、家庭や飲食店等で生食する際には低温で保管し、流水で充分洗浄するよう啓発を行っていくことが必要である。

今後もこのような調査に積極的に取り組んでいくことが重要であると考えられる。

文献

- 1) 厚生労働省「平成 25 年度食品の食中毒菌汚染実態調査の結果について」平成 26 年 3 月 27 日、食安監発 0327 第 1 号
- 2) FDA Statement on Foodborne E. coli O157:H7 Outbreak in Spinach, Updated September 26, 2006
- 3) 感染症情報センター：ドイツにおける腸管出血性大腸菌（EHEC）感染症のアウトブレイク、<http://idsc.nih.go.jp/disease/ehec/2011WHO/who0602.html>

【資料】 平成 18～25 年度食品中の微生物検査結果

小池裕子*

はじめに

食品安全検査センター（以下、センター）は平成 15 年 4 月、食品の理化学検査を一元的に実施するために衛生環境研究所の附置機関として設置された。

翌 16 年 4 月、組織改正により独立した専門機関となり、平成 18 年 4 月に、県内 3 保健福祉事務所で行っていた食品微生物検査が集約され、新たに設置された検査第四グループで行うこととなった。その後、組織改正により検査第四係から食品微生物検査係と名称変更はされたが、一貫して食品衛生法に基づく規格基準検査等を行っている。

今回、センターにおいて食品中の細菌検査を開始した平成 18 年度から平成 25 年度までの検査結果をまとめたので報告する。

調査方法

1 調査期間

平成 18 年 4 月から平成 26 年 3 月の 8 年間

2 調査項目

- (1) 年間検体数及び検査数の推移
- (2) 食品衛生法に係る規格基準違反数、衛生規範不適合数及び食品の種類
- (3) その他食品衛生上問題となった事例

結果

1 年間検体数及び検査数の推移

検査対象の食品は検査計画に従い各保健所食品衛生監視員により製造者又は販売者から収去され、センターに搬入される。調査期間中の年間検体数及び総項目数を図 1 に示した。

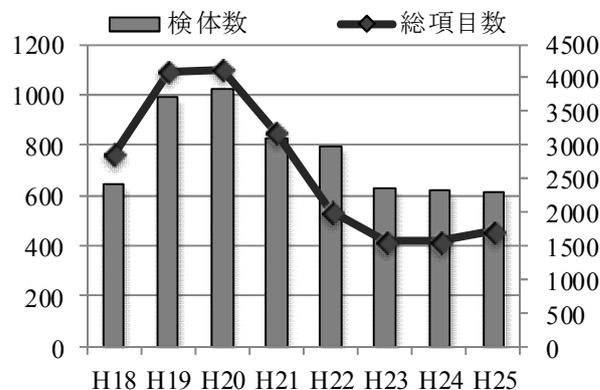


図 1 年間検体数及び総項目数の推移

平成 20 年度の 1,019 検体 4,117 項目をピークとして、平成 21 年 4 月に前橋市が、平成 23 年 4 月には高崎市が中核市に移行し保健所を設置して食品検査を開始したことから検体数及び項目数が減少した。

食品中の細菌検査には食品衛生法に基づく規格基準検査、通知に基づく衛生規範等の指導基準検査及び基準はないが食中毒防止の衛生指導を目的とした検査等があり、これらの割合を図 2 に示した。平成 22 年度からは買い上げ検体による衛生実態調査を開始した。

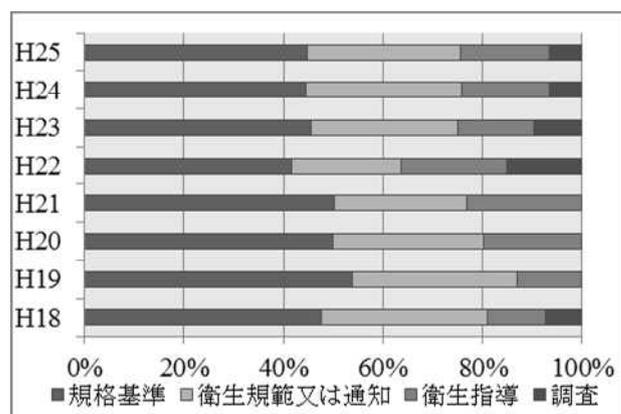


図 2 検査目的毎の検体数の割合

また、図には示していないが、苦情等に関する検体の緊急検査も実施しており、平成 19 年度には 76 検体実施したが、平成 21 年度以降は年間数検体で推移している。

* 現 平成26年3月退職

2 規格基準違反、衛生規範等不適合数及び食品の種類

8年間に検査を実施したもののうち、違反又は不適合となったものを表1に示した。

表1 規格基準違反・衛生規範等不適合の推移

年度(H)	18	19	20	21	22	23	24	25	
規格基準	検体数	330	532	509	413	333	284	275	275
	違反数	1	1	0	1	1	1	0	0
違反食品	牛乳		アイス クリーム 類	-	アイス クリーム 類	アイス クリーム 類	牛乳	-	-
衛生規範等	検体数	231	330	309	220	175	185	195	190
	不適合 件数	10	18	10	12	4	5	9	5

規格基準違反はいずれも牛乳・アイスクリーム類であり、これらはすべて大腸菌群陽性となったものである。

衛生規範不適合となった食品については種類別及び項目別の件数を表2に示した。

表2 食品別の衛生規範不適合件数と項目

種類	弁当・そうざい	調理パン	洋生菓子	生めん類
検体数	518	290	332	409
不適合 件数	8	4	37	11
内訳	細菌数 6 E.coli 0 黄色ブドウ 球菌 2	細菌数 2 E.coli 0 黄色ブドウ 球菌 2	細菌数 10 大腸菌群 21 黄色ブドウ 球菌 6	細菌数 7 E.coli 1 黄色ブドウ 球菌 3

衛生規範不適合は洋生菓子の37件が最も多く、その項目別では大腸菌群陽性21件が突出していた。弁当・そうざい、生めん類では細菌数基準値超過が多い傾向にあった。

その他、平成18年度から21年度の間には生食用食肉において糞便系大腸菌群陽性により成分規格目標不適合となったものが12件あったが、平成23年4月に発生した腸管出血性大腸菌による食中毒事件を受け、新たに生食用牛肉の規格基準が設定された。

3 その他食品衛生上問題となった事例

(1) 中華めんから検出した好アルカリ性菌

平成21年1月、消費者から変色していると苦情があった生めん（中華めん）から細菌数の基準値を上回る好アルカリ性菌を検出した。これらの菌は、通常細菌数の検査で使用

される標準寒天培地に全く発育しなかった。

(2) 衛生実態調査（鶏肉）結果

カンピロバクター食中毒対策として平成22年度に行った衛生実態調査（鶏肉）において、120検体中サルモネラ属菌54検体（45%）、カンピロバクター ジェジュニ／コリ65検体（54%）が陽性となった。この結果が肉の生食及び加熱不足による食中毒予防の啓発資料となった。

(3) 洋生菓子から検出した低温細菌

平成24年12月、洋生菓子の計画検査終了後、室温放置した培地に大量の集落が発育した。冷蔵保存していた検体で低温細菌の検査を行ったところ、細菌数の衛生規範を上回る低温細菌を検出した。衛生規範項目は適合であった。

まとめ

食品中の細菌検査は食品衛生法により規格基準検査法が、この規格基準検査法を基に通知法が定められている。規格基準違反は回収命令の対象、衛生規範不適合は指導の対象となる。食品衛生法に規定された細菌の種類は微生物学上の分類と異なる場合もあるため、検査法が非常に重要となる。

規格基準及び衛生規範は食品の種類毎に項目が定められているが、特に大腸菌群が対象となる食品に違反及び不適合が多い。大腸菌群の菌叢が多いこと及び比較的小規模な製造所が多いことなどがあげられる。大腸菌群は製造所の衛生状態を判断するための指標菌の1つであり、衛生指導を行う際の判断材料となっている。

規格基準及び衛生規範項目は衛生指標であり、食中毒事案及び食品苦情はさまざまな菌種が問題となる。基準項目の検査結果だけではなく、培養に使用した培地の特性等を考慮して目的以外の細菌の発育にも注視し、必要に応じて食品衛生監視員に伝えるべきであると考えている。

今後も、センターでは検査法の検討及び技術の向上に研鑽し、県内の食品衛生向上に寄与していかなくてはならない。

【事例】 食品添加物検査の違反事例

山口貴史 永井佳恵子 板野美和子 西山美江 河田康克 清水明子

はじめに

食品添加物には、保存料や酸化防止剤のように食品を長持ちさせるためのものや、食品を加工する工程で安定した食品を供給するために用いられるもの、甘味料等のように食品の付加価値を高めるもの等がある。食品衛生法では、「食品の製造の過程において又は食品の加工若しくは保存の目的で、食品に添加、混和、浸潤その他の方法によって使用する物」と定義されており、天然香料等一部の例外を除き厚生労働大臣が指定したもの以外は、製造、輸入、使用、販売等が禁止されている。

指定された食品添加物は、使用基準（最大残存量）、製造基準、保存基準及び成分規格が規定されている。また、容器包装に入れられた加工食品には、原則として使用したすべての添加物名と使用目的を、容器包装の見やすい場所に表示する必要がある。

食品添加物検査

当センターでは、県内に流通する食品の安全性を確認するため「群馬県食品衛生監視指導計画」に基づき、食品の収去及び試買検査を行っている。その中で、食品添加物については、使用基準に従って使用されているか、指定外の添加物が使用されていないか、表示基準に適した表示が記載されているか、という観点から検査を行っている。

食品添加物に関する検体数は、平成24年度470件（うち輸入食品124件）、平成25年度470件（同152件）であった。食品分類別では、両年度とも「野菜類・果物類及びその加工品」、「穀類及びその加工品」、「清涼飲料水」の順に多かった（図1、2）。

検査項目別延べ検査数は、平成24年度は合計で延べ2,254件あり、「保存料」、「着色料」、「甘

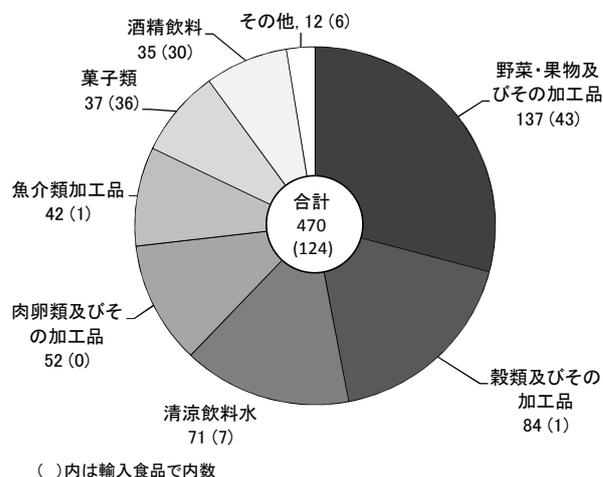


図1 食品分類別検体数（平成24年度）

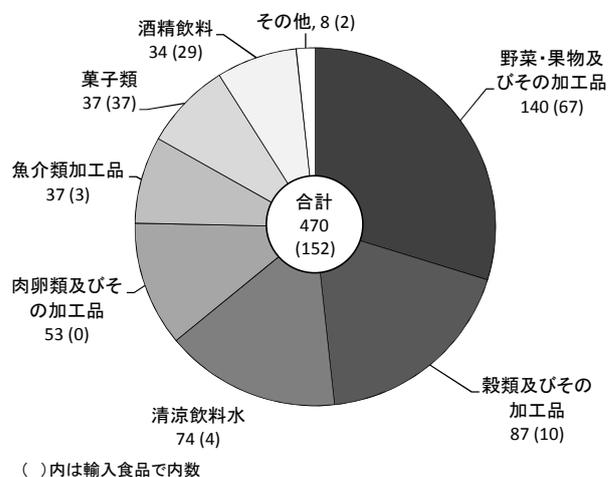


図2 食品分類別検体数（平成25年度）

味料」の順に多く、平成25年度は合計で延べ1,751件あり、「着色料」、「保存料」、「甘味料」の順に多かった（表1）。この中で、平成25年度に実施した漂白剤の検査において、使用基準違反の事例があったので、概要を報告する。

表1 検査項目別延べ検査数

用途	項目	平成 24 年度	平成 25 年度
保存料	ソルビン酸、安息香酸、デヒドロ酢酸、パラオキシ安息香酸エステル類	870	397
着色料	タール色素	638	660
甘味料	アセスルファム K、サッカリン Na、アスパルテーム、スクラロース、サイクラミン酸	394	328
漂白剤	二酸化硫黄、亜硫酸塩	109	108
酸化防止剤	BHT、BHA、PGA、TBHQ	82	82
発色剤	亜硝酸根、硝酸根	56	71
品質保持剤	プロピレングリコール	56	56
その他		49	49
合計		2,254	1,751

違反事例

1 試料

漂白剤（二酸化硫黄及び亜硫酸塩類）の検査は、平成24、25年度中に合計217検体の検査を行った。対象食品は、果実酒や乾燥果実、こんにゃく粉、かんぴょう等であり、このうちの平成25年度に実施したかんぴょう1製品から、使用基準を超過する二酸化硫黄が検出された。

2 検査方法

検査方法は、「食品中の食品添加物分析法」第2版及び「食品衛生検査指針食品添加物編」2003年度版に準拠した当センターの試験検査実施標準作業書に従い、亜硫酸塩類をアルカリ滴定法を用い二酸化硫黄として定量した。

3 結果

使用基準違反が疑われたかんぴょう製品について、検査を実施した結果、かんぴょうの使用基準である二酸化硫黄としての最大残存量 5.0g/kg を超過していた（表2）。

表2 二酸化硫黄の検査結果

検査時期	食品の種類	二酸化硫黄含量 の平均値	変動係数	二酸化硫黄の 最大残存量
平成 26 年 1 月	かんぴょう	5.4 (g/kg)	3.57 (%)	5.0 (g/kg)
				(n=5)

4 措置等

違反検体の製造者は、他県の事業者であったため、管轄する自治体へ検査結果を通報し、指導を依頼した。その結果、当該製品と同ロットの製品は、製造者による自主回収が行われた。

【事例】 平成 24、25 年度危険ドラッグからの 指定薬物検査結果

板野美和子 西山美江 河田康克 茂木修一* 大槻剛史** 清水明子

Key words : 危険ドラッグ、指定薬物、4FMP、 α -PVT、4-methylethcathinone、
4-fluoromethcathinone

はじめに

平成 19 年に指定薬物制度が導入され、危険ドラッグの検出数は一時減少したが、平成 20 年以降、合成カンナビノイドが添加された「脱法ハーブ」と呼ばれる植物製品やカチノン誘導体等が添加された「アロマリキッド」「バスソルト」が流通し問題となっている。平成 22 年後半からは規制化合物の構造類似体とともに合成カンナビノイドとは異なる骨格を有する化合物が続々と登場し、これらに起因する健康被害や交通事故等が報告された。

本県では、このような健康被害や交通事故等の発生を未然に防ぐため、平成 24 年度から危険ドラッグと疑われる製品について試買検査を実施している。

ここでは、平成 24 年度及び平成 25 年度年間計画に基づいた試買検査における指定薬物検査結果及び検出事例について報告する。

調査方法

1 試薬及び標準品

標準品は検査時に当センターで所有していたもの（平成 24 年度は 14 品目、平成 25 年度は 41 品目）を用いてメタノール標準原液（1000 μ g/mL）を調製し、さらに標準液として 10 μ g/mL のメタノール溶液を調製した（サルビノリン A は 100 μ g/mL）。

その他の試薬は市販 HPLC グレードを使用した。

2 試料

平成 24 年度は 9 月に群馬県内の販売店から入手した 10 検体を検査した。平成 25 年度も同じく 9 月に群馬県内の販売店から入手した 17 検体を検査した。試料形態の内訳は表 1 のとおりである。

表 1 平成 24 年度及び平成 25 年度
検体試料形態内訳

試料形態	H24	H25
乾燥植物細片	8	14
粉末	2	3
合計	10	17

3 試料液の調製

厚生労働省通知¹⁾に基づき次のとおりに調製した。

粉末はそのまま、植物細片はフィンガーマッシャーで粉末化したものそれぞれ 10mg を使用した。そこにメタノール 1mL を加え、超音波下で 5 分間抽出した後、膜ろ過を行い、メタノール又は移動相で適宜希釈したものを試料液とし、GC/MS 及び HPLC-PDA で測定した。

4 装置及び測定条件

GC/MS 及び HPLC-PDA による測定条件を表 2~4 に示す。

表 2 GC/MS 条件 1（全項目）

装置	7890A 及び 5975C (Agilent 社製)
カラム	HP-1MS (30m×0.25mmi.d. 膜厚 0.25 μ m Agilent 社製)

* 現 西部環境森林事務所

** 現 中部環境事務所

キャリアーガス	He 1.0mL/min
注入口温度	200℃
注入法	パルスドスプリットレス
インターフェイス温度	280℃
イオン化法	EI 法
イオン源温度	230℃
四重極温度	150℃
カラム温度	80℃ (1min hold) -5℃/min- 190℃ (15min hold) -10℃/min- 310℃ (10min hold)

表 3 GC/MS 条件 2 (合成カンナビノイド用)

装置	GC/MS 条件 1 と同様
カラム	GC/MS 条件 1 と同様
キャリアーガス	He 1.1mL/min
注入口温度	250℃
注入法	スプリット (20:1)
インターフェイス温度	280℃
イオン化法	EI 法
イオン源温度	230℃
四重極温度	150℃
カラム温度	200℃ (1min hold) -5℃/min- 310℃ (7min hold)

表 4 HPLC-PDA 条件

装置	LC-20AD 高速液体クロマトグラフ (島津製作所社製)
カラム	Atlantis T3 (2.1mm×150mm 5μm Waters 社製)
移動相	A 液:10mmol/L ギ酸アンモニウム緩衝液 (pH3.0) B 液:アセトニトリル A:B 90:10 (0min) -80:20 (50min) -30:70 (60min, 15min hold)
流速	0.3mL/min
カラム温度	40℃
注入量	10μL
検出	ダイオードアレイ検出器 (210~450nm)

結果

平成 24 年度は 10 検体を分析した結果、1 検体から指定薬物 1 成分を検出した。平成 25 年度は、17 検体分析した結果、3 検体から指定薬物 3 成分を検出した (表 5)。

これらの検出された指定薬物の標準品は当センターでは所有しておらず、直ちに結果を提出する必要があったため、国立医薬品食品衛生研究所に標準品の分与を依頼した。分与された標準品を用いて、GC/MS 及び HPLC-PDA における保持時間及びスペクトルの一致をもって確認を行った。

なお、平成 25 年度は向精神薬である pyrovalerone が 3 検体から検出された。

また、平成 24 年度及び平成 25 年度において、入手の時点で指定薬物に該当しない類似構造物質と思われる成分が検出された。

表 5 平成 24 年度及び平成 25 年度検査結果

年度	検出指定薬物 (検出数)
H24	4FMP (1)
H25	α-PVT (1)
	4-methylethcathinone (1)
	4-fluoromethcathinone (1)

まとめ

平成 24 年度指定薬物検査では、県内販売店から入手した 10 検体のうち 1 検体から指定薬物である 4FMP を検出した。

平成 25 年度は県内販売店から入手した 17 検体のうち 3 検体から指定薬物である α-PVT、4-methylethcathinone、4-fluoromethcathinone をそれぞれ検出した。平成 25 年度は向精神薬 pyrovalerone も 3 検体から検出した。

今後も県民の危険ドラッグによる健康被害防止のために、継続的に試買検査を実施していくことが重要であると考えられた。

また、平成 24 年度及び平成 25 年度において、検体から入手の時点で指定薬物として規制されていない類似構造物質と思われる成分が検出されており、危険ドラッグの市場での変遷の早さ

が懸念された。

平成 24 年には、合成カンナビノイド（ナフチルインドール骨格）の包括指定の導入、平成 25 年にはカチノン誘導体の包括指定の導入が行われ、検査対象となる指定薬物数も約 1400 成分と非常に多くなっている。中には識別が難しい構造異性体も存在することから、今後の検査にはさらに細心の注意が必要である。

謝 辞

本検査の確認試験にあたり、標準品の分与にご協力いただきました国立医薬品食品衛生研究所生薬部第三室室長 花尻（木倉）瑠璃先生に深謝いたします。

文 献

- 1) 厚生労働省医薬食品局監視指導・麻薬対策課長「指定薬物の分析法について」平成 19 年 5 月 21 日、薬食監麻発第 0521002 号