

III 報 告

【資料】 アレルギー起因物質を含む食品検査結果

小池裕子 富岡千鶴子* 白石直美** 永井佳恵子 加藤哲史

食品安全検査センターでは、平成 14 年 11 月、特定原材料 5 品目の試験法が厚生労働省より通知されたことから、これに基づき 2 種類の ELISA 法を用い、平成 15 年度から 17 年度にかけて 114 検体の検査を実施した。その結果、101 検体については特定原材料 5 品目陰性であったが、検査に用いた 2 種類の ELISA 法のうち、両者またはどちらか一方の方法により特定原材料陽性となったものが 13 検体あった。このうち、うどん中のそば 2 件、そば粉中の小麦 1 件、菓子類中の乳 2 件及び落花生 1 件の計 6 件については、特定原材料の表示が認められなかった。このことから当該食品製造所への食品衛生監視員による立入り検査を実施したところ、4 件が工場内でのコンタミネーション、2 件が表示違反であることが判明した。なお、そば・小麦については、PCR 法による確認試験を実施した。

Key words : アレルギー起因物質、特定原材料 5 品目、判断樹

はじめに

我が国に於いて食物アレルギー患者は乳幼児を中心に 110～240 万人いると推定されており、その健康被害の報告も増加してきている。アレルギーをはじめとした過敏症を惹起することが知られている物質（以下「アレルギー起因物質」という）を含む食品のうち、特に発症数・重篤度から勘案して、表示する必要度が高いと判断された小麦・そば・卵・乳・落花生の 5 品目（以下「特定原材料という」）を原材料とする加工食品については、食品衛生法によりこれらを含む旨の記載（平成 13 年 4 月より施行）が義務づけられている^{1, 2)}。

その後、平成 14 年 11 月、これらの物質を含む食品の検査法³⁾が示され、食品安全検査センターでは、平成 15 年 4 月からこれらの検査に取り組んでいる。その結果、当センターからの報告を受けた保健福祉事務所等関係機関により、特定原材料の適正表示についての指導が行われている。

今回、特定原材料の表示制度を科学的に検証する目的で、平成 15 年度から平成 17 年度まで

に県内に流通する加工食品 114 検体について検査を実施した。その結果についての概要を報告する。

検査方法

1 検査方法

検査は厚生労働省通知「アレルギー物質を含む食品の検査方法について」³⁾に従って実施した。

通知ではスクリーニング検査は 2 種類の ELISA 法、確認検査は卵・乳はウェスタンブロット法、小麦・そば・落花生は PCR 法で行うこととされている。

ELISA 法はフードカッター等を用いて十分に破碎、均質混和した試験品から抽出し、単一あるいは精製抗原認識抗体を用いたキット（(株)森永生科学研究所製）と複合抗原認識抗体を用いたキット（日本ハム(株)製）の 2 種類のキットを用いて測定を行った。それぞれのキットの測定結果で、食品採取重量 1g あたりの特定原材料由来のタンパク質含量が 10 μ g 以上になったものを陽性とした。その結果と表示を照らし合わせ、判断樹(図 1)に従って保健福祉事務所等が製造所の製造記録の確認を行った。

* 現 がんセンター

** 現 藤岡保健福祉事務所

特定原材料の表示がなく、スクリーニング検査

記録に特定原材料の記載が無い場合には確認検査を行った。

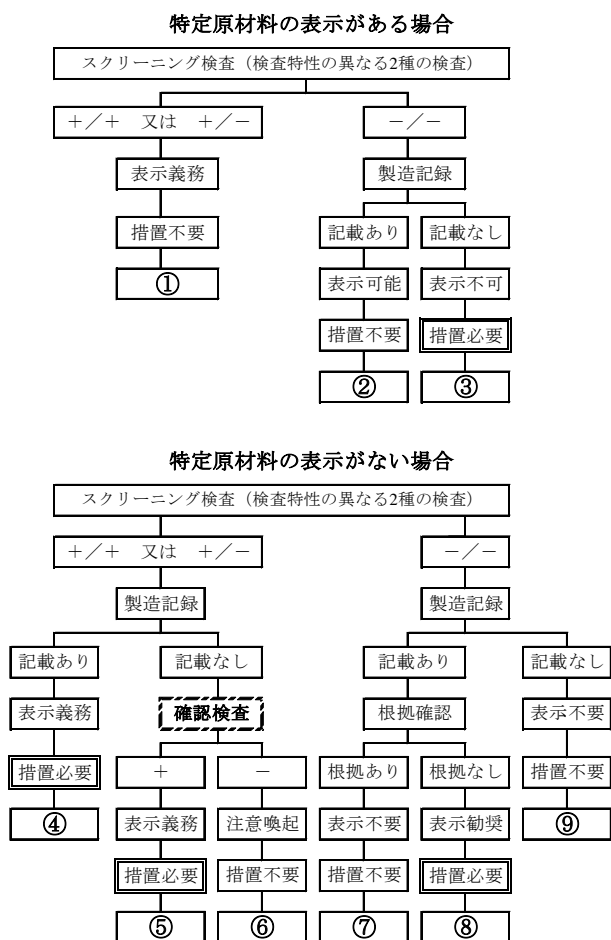


図1 アレルギー起因物質検査に係る判断樹

表1 アレルギー起因物質を含む検査の試験品一覧

年度	項目	主な試験品	検体数
H15	そば	うどん、そうめん	8
	小麦	ビーフン、米菓、米粉	8
	落花生	菓子パン、洋菓子	7
H16	そば	うどん	8
	卵	菓子類、冷凍食品、めん類、食肉製品	8
	乳	菓子類、冷凍食品、清涼飲料水	8
	小麦	米菓子、上新粉、ビーフン、そば粉等	8
	落花生	パン、菓子類、冷凍食品	9
H17	そば	うどん、そうめん、ラーメン	10
	卵	菓子類、冷凍食品	10
	乳	菓子類、冷凍食品	10
	小麦	菓子類、ビーフン、米粉、春雨	10
	落花生	菓子類、ソース類	10
合計			114

査により2種類両方のキット、あるいはどちらか一方のキットで陽性と判定され、さらに製造

2 検査対象項目及び試験品

平成15年度はそば、小麦、落花生、平成16年度以降は5項目すべてを対象としてエライザ法によるスクリーニング検査を実施した。

試験品は平成15年度、16年度は各保健福祉事務所の食品衛生監視員が小売店又は製造所で収去したもの、平成17年度はこれに群馬県食品表示ウォッチャー(公募し知事が委嘱する)が試買したものが加わった。各試験品の内訳は表1のとおりである。

検査結果

試験品114検体のうち、2種類のキット両方で陰性だった試験品は101検体であった。このうち、検査項目に係る原材料表示のあるものが2件あった。これらは製造確認において、原材料として使用されているものの、加水分解などにより特定タンパクが検出されない疑陰性とされるもので、表示上の問題はなかった。

一方、スクリーニング試験で2種類の検査キットの両方又はどちらか一方で陽性となった試験品は13検体あった。そのうち、実施した検査項目に係る原材料表示又は注意喚起表示の無いものは6検体であった。これらについて収去を担当した保健福祉事務所により、製造記録の確認が行われた(表2)。

表2 表示に疑義の生じた陽性試験品

年度	試験品	項目	原因
H15	うどん	そば	製造ラインの共有
H15	うどん	そば	製造ラインの共有
H16	そば粉	小麦	製造ラインの共有
H17	クッキー	乳	乳成分の使用有り表示違反
H17	あんドーナツ	乳	脱脂粉乳の使用有り表示違反
H17	チョコレート菓子	落花生	同一工場内で落花生を用いた製品を製造

原材料中にそばの取扱い表示がなくそばが検出されたうどん2検体、原材料中に小麦の取扱い表示が無く小麦が検出されたそば粉1検体に

については PCR による確認検査を行った結果、それぞれ陽性であることが確認された。これらは同一工場内で他の食品加工品にこれらの原材料の取扱いが確認されたことからコンタミネーションであることが判明し、コンタミネーションの防止及び注意喚起表示をするなどの指導が行われた。

落花生の原材料表示及び注意喚起表示がなく落花生が検出された菓子 1 検体については、他県製造所所在地の食品担当行政機関へ製造確認が依頼された。その結果、原材料中に落花生成分の取扱いは無いものの、同一工場内で他の食品加工品にこれらの原材料の取扱いがあり、コンタミネーションによる可能性があった。すでに製造所において注意喚起表示がされていたため確認検査は実施しなかった。

また、乳の原材料表示がなく、スクリーニング検査で陽性となった菓子 2 検体については、乳成分の原材料使用が確認された。これらについては自主回収をするとともに適正な表示を行うよう指導がなされた。

まとめ

アレルギー起因物質を含む食品は、そのアレルギーを持つ人にとっては命に関わる重篤なショック症状を引き起こす場合もある。特定原材料の表示が義務化された当時は、検査法が定まっていなかったため、表示内容が適切であるかどうかの検証は困難であった。

特定原材料の検査法が確立された現在、その科学的なデータに基づいて適切な表示が実施されてきている。しかし、使用原材料の確認ミスによる特定原材料を含む旨の表示欠落や、製造業者が意図しないコンタミネーションのあることが、今回の検査及び調査により確認された。特にコンタミネーションについては、原材料に使用していないため、製造業者に特定原材料が混入しているという認識が低く、重要な問題であると考えられた。このことから、食品安全検査センターでは関係機関と連携し、加工食品中に含まれるアレルギー起因物質による健康被害防止のため、今後もこれらの検査に積極的に取

り組んでいきたい。

文献

- 1) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知 食発第 79 号：食品衛生法施行規則及び乳及び乳製品の成分規格等に関する省令の一部を改正する省令等の施行について、平成 13 年 3 月 15 日。
- 2) 厚生労働省医薬局食品保健部企画課長監視安全課長通知食企発第 2 号 食監発第 46 号：アレルギー物質を含む食品に関する表示について、平成 13 年 3 月 21 日。
- 3) 厚生労働省医薬局食品保健部長通知 食発第 1106001 号：アレルギー物質を含む食品の検査方法について、平成 14 年 11 月 6 日。

【資料】 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)

加藤哲史 茂木修一 須藤和久* 小澤 茂 橋詰真知子

はじめに

輸入食品の多様化や、新しく開発された農薬の増加等を背景に、食品中の残留農薬に対する一層の安全性の確保が求められている。こうした状況の下、県民の食の安全を確保するため平成 15 年度に食品安全検査センターが発足し、群馬県における農産物の残留農薬検査体制も大幅に強化された。本稿ではセンター発足から 3 年間分(平成 15~17 年度)の、食品衛生法に基づく農産物中の残留農薬検査結果について報告する。

試料及び方法

1 試料

平成 15~17 年度に、各保健福祉事務所の食品衛生監視員が県内で収去した、国産農産物 24 種 305 検体、および、輸入農産物 23 種 99 検体、合計 40 種 404 検体を用いた。これらのうち、だいこんは根を検査した。

2 試験項目

α -BHC、 β -BHC、 γ -BHC、 δ -BHC、 o,p' -DDT、 p,p' -DDD、 p,p' -DDE、 p,p' -DDT、EPN、PCA、PCNB、PCTA、HCB、アクリナトリン、アセタミプリド、アセフェート、アラクロール、アルジカルブ、アルドリン、エスプロカルブ、エチオフェンカルブ、エトプロホス、エトリムホス、エンドリン、オキサミル、カプタホール、カルバリル、キナルホス、キャプタン、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、クロルフェンビンホス、クロルプロファム、クロルベンジレート、クロロタロニル、ジクロルボス、ジコ

* 現 衛生環境研究所

ホール、シハロトリン、シフルトリン、ジフルフェニカン、シペルメトリン、ジメトエート、ダイアジノン、チオベンカルブ、ディルドリン、テブフェンピラド、デルタメトリン、トリフルラリン、トルクロホスメチル、パラチオン、パラチオンメチル、ピテルタノール、ビフェノックス、ビフェントリン、ピラクロホス、ピリミカルブ、ピリミホスメチル、フェニトロチオン、フェノブカルブ、フェンスルホチオン、フェントエート、フェンバレレート、フルトラニル、フルバリネート、プロチオホス、プロピコナゾール、ペルメトリン、ベンダイオカルブ、ペンディメタリン、ホスチアゼート、ホルペット、マラチオン、ミクロブタニル、メタミドホス、メチオカルブ、メプロニル、レナシルの計 77 項目について検査した。また、日本なしは無登録農薬問題のあったシヘキサチンの検査も行った。

3 装置

高感度窒素リン検出器(NPD)付の横河アナリティカルシステムズ 5890 SeriesII ガスクロマトグラフ、電子捕獲型検出器(ECD)付の横河アナリティカルシステムズ 6890 ガスクロマトグラフ、横河アナリティカルシステムズ 5973N ガスクロマトグラフ質量分析装置、横河アナリティカルシステムズ 1100 シリーズ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 API2000 高速液体クロマトグラフ質量分析装置を使用した。

4 試験方法

残留農薬迅速分析法¹⁾により試験液を調製し、スクリーニングを行った。農薬と疑われるピークを認めた場合は、複数の装置を用いて確認試験を行った。

結 果

1 検査結果の概要

国産農産物の検査結果の概要を表1に示した。平成15年度では79検体中11検体(14%)から農薬が検出された。全4,946項目中12項目検出され、検出率は0.24%であった。平成16年度では130検体中26検体(20%)から農薬が検出された。全7,985項目中37項目検出され、検出率は0.46%であった。平成17年度では96検体中21検体(22%)から農薬が検出さ

表1 国産農産物の残留農薬検査結果

農産物名	検体数	検査数 (項目)	農薬検出数 (検体)	農薬検出数 (項目)
いちご	10	610	1	1
キャベツ	10	550	0	0
しゅんぎく	10	660	0	0
だいこん	9	576	0	0
日本なし	10	650	8	9
なす	10	670	0	0
はくさい	10	650	0	0
ほうれんそう	10	580	2	2
小計	79	4946	11	12
キャベツ	13	715	6	11
きゅうり	13	884	1	1
こまつな	13	884	3	3
だいこん	13	754	1	1
トマト	13	754	2	3
なす	14	910	0	0
ぶどう	13	754	7	10
ほうれんそう	12	744	2	3
みかん	13	741	0	0
りんご	13	845	4	5
小計	130	7985	26	37
うめ	6	354	2	3
もも	5	285	2	2
かぶ	3	207	0	0
だいこん	9	576	0	0
キャベツ	8	384	2	3
レタス	8	432	2	4
しゅんぎく	6	312	3	5
きょうな	5	340	1	1
こまつな	5	285	0	0
チンゲンサイ	6	336	3	3
ごぼう	4	200	0	0
にんじん	6	348	0	0
はくさい	6	360	3	5
ほうれんそう	7	406	2	3
じゃがいも	8	336	1	1
さといも	4	168	0	0
小計	96	5329	21	30
合計	305	18260	58	79

れた。全5,329項目中30項目検出され、検出率は0.56%であり、年々高くなる傾向がみられた。3年間の合計では305検体中58検体(19%)、全18,260項目中79項目の農薬が検

表2 国産農産物から検出された農薬

農産物名	農薬名	検出数	検出値	基準値	
15年度	いちご	ジコホール	1	0.86	3.0
	日本なし	カルバリル	7	0.007~0.030	1.0
		シペルメトリン	2	0.02、0.03	2.0
	ほうれんそう	ペルメトリン	1	0.14	2.0
		キャプタン	1	0.08	(5)
16年度	キャベツ	アセフェート	6	0.01~0.11	0.5
		フェンバレレート	1	0.34	3.0
		メタミドホス	4	0.01~0.05	1.0
	きゅうり	アセフェート	1	0.03	5.0
	こまつな	シペルメトリン	3	0.02~0.19	5.0
	だいこん	オキサミル	1	0.04	0.50
	トマト	アセタミプリド	1	0.02	5
		アセフェート	1	0.09	5.0
	ぶどう	メタミドホス	1	0.06	2.0
		アセフェート	5	0.01~0.27	5.0
17年度		フェニトロチオン	2	0.01、0.02	0.2
		フルバリネート	1	0.13	2.0
		メタミドホス	2	0.02	—
	ほうれんそう	シペルメトリン	1	0.01	2.0
		ペルメトリン	1	0.41	2.0
		ペンディメタリン	1	0.02	—
	りんご	アセタミプリド	1	0.01	5
		クロルピリホス	2	0.02、0.03	1.0
		シハロトリン	1	0.02	0.4
		フェンバレレート	1	0.02	2.0
17年度	うめ	クロルピリホス	1	0.01	0.01
		シペルメトリン	1	0.01	2.0
		ピテルタノール	1	0.08	2.0
	もも	アセタミプリド	2	0.03	5
	キャベツ	アセフェート	2	0.02、0.15	5.0
		メタミドホス	1	0.06	1.0
	レタス	アセフェート	2	0.03、0.46	5.0
		フェンバレレート	1	0.01	2.0
		メタミドホス	1	0.05	1.0
	しゅんぎく	アセフェート	2	0.01、0.99	—
17年度		ホスチアゼート	1	0.17	(0.1)
		メタミドホス	2	0.03、0.14	—
	きょうな	ダイアジノン	1	0.01	(0.1)
	チンゲンサイ	アセタミプリド	1	0.02	(5)
		シペルメトリン	1	0.27	5.0
		フェンバレレート	1	0.006	1.0
	はくさい	アセフェート	2	0.02、0.03	5.0
		メタミドホス	3	0.01~0.06	—
	ほうれんそう	アセフェート	1	0.05	—
		シペルメトリン	1	0.01	2.0
	メタミドホス	1	0.02	—	
じゃがいも	アセフェート	1	0.02	1.0	

単位: ppm

()は登録保留基準

出され、検出率は 0.43%であった。厚生労働省が各自治体等の農薬検査結果を集計した、平成 14 年度農産物中の残留農薬検査結果²⁾（以下、全国集計）では、国産農産物からの残留農薬検出率は 0.44%であり、3 年間の検出率はほぼ同等のものとなった。なお、食品衛生法に違反の検体は無かった。

表 3 輸入農産物の残留農薬検査結果

	農産物名	検体数	検査数		農薬検出数	
			(項目)	(検体)	(項目)	(項目)
15 年度	アスパラガス	4	260	0	0	0
	いんげんまめ	6	392	0	0	0
	えだまめ	2	128	0	0	0
	かぼちゃ	2	136	0	0	0
	ごぼう	1	68	0	0	0
	こまつな	2	136	0	0	0
	さといも	4	272	0	0	0
	しょうが	1	68	0	0	0
	チンゲンサイ	1	68	0	0	0
	にんにく	1	68	0	0	0
	にんにくの芽	1	64	0	0	0
	ブロッコリー	1	68	0	0	0
	ほうれんそう	2	136	0	0	0
	れんこん	1	68	0	0	0
のぎわな	1	68	0	0	0	
小計	30	2000	0	0	0	
16 年度	バナナ	13	832	4	4	4
	ごぼう	5	300	0	0	0
	にんじん	2	120	0	0	0
	さといも	6	360	0	0	0
	グリーンピース	1	71	0	0	0
	ブロッコリー	1	71	0	0	0
	にんにくの芽	1	71	0	0	0
	あぶらな	1	71	0	0	0
	しゅんぎく	1	71	0	0	0
	いんげんまめ	2	142	2	5	5
	ほうれんそう	2	142	2	3	3
	こまつな	2	142	1	1	1
	チンゲンサイ	1	71	0	0	0
アスパラガス	1	71	0	0	0	
小計	39	2535	9	13	13	
17 年度	ごぼう	4	218	0	0	0
	にんじん	4	235	0	0	0
	さといも	1	42	0	0	0
	オレンジ	4	248	1	1	1
	グレープフルーツ	6	318	0	0	0
	レモン	3	177	1	1	1
	いんげんまめ	1	59	1	1	1
	ほうれんそう	1	59	0	0	0
	かぼちゃ	1	59	0	0	0
	ブロッコリー	3	177	0	0	0
アスパラガス	2	118	1	1	1	
小計	30	1710	4	4	4	
合計	99	6245	13	17	17	

表 2 に国産農産物から検出された農薬を示した。平成 15 年度では 5 種類、平成 16 年度では 12 種類、平成 17 年度では 9 種類、3 年間で 18 種類の農薬が検出された。これらのうち特にアセフェート（23 検体）及びメタミドホス（15 検体）の検出数が高かった。

輸入農産物の検査結果の概要を表 3 に示した。平成 15 年度は 30 検体中、農薬が検出された検体は無かった。平成 16 年度では 39 検体中 9 検体（23%）から農薬が検出された。全 2,535 項目中 13 項目検出され、検出率は 0.51%であった。平成 17 年度では 30 検体中 4 項目（13%）から農薬が検出された。全 1,710 項目中 4 項目検出され、検出率は 0.23%であった。3 年間の合計では 99 検体中 13 検体（13%）、全 6,245 項目中 17 項目の農薬が検出され、検出率は 0.27%であった。全国集計²⁾では、輸入農産物からの残留農薬検出率は 0.34%であり、3 年間の検出率はこれと比べ若干低くなった。なお、食品衛生法に違反の検体は無かった。

表 4 に輸入農産物から検出された農薬を示した。平成 16 年度では 7 種類、平成 17 年度では 3 種類、3 年間で 7 種類の農薬が検出された。

2 国産農産物の残留農薬検出状況

1) いちご

平成 15 年度のみ検査を行い、1 検体からジコホールが残留基準値の約 1/3 の濃度で検出された。ジコホールは殺ダニ剤として収穫 3 日前まで使用できる³⁾。

表 4 輸入農産物から検出された農薬

	農産物名	農薬名	検出数	検出値	基準値
16 年度	バナナ	クロルピリホス	3	0.01~0.02	3
		ピテルタノール	1	0.29	0.5
	いんげんまめ	メタミドホス	2	0.01、0.02	—
		o,p'-DDT	1	0.01	0.2
	ジコホール	ジコホール	1	0.08	—
		フェンバレレート	1	0.05	1.0
	ほうれんそう	クロルピリホス	1	0.01	0.01
		シベルメトリン	2	0.05、0.10	2.0
	こまつな	シベルメトリン	1	0.14	5.0
	17 年度	オレンジ	クロルピリホス	1	0.19
レモン		クロルピリホス	1	0.02	1
いんげんまめ		メタミドホス	1	0.04	—
アスパラガス		シベルメトリン	1	0.02	—
単位: ppm			()は登録保留基準		

全国集計²⁾では、ジコホールは 78 検体中 3 検体 (0.05~1ppm) 検出された。

2) 日本なし

平成 15 年度のみ検査を行い、カルバリルが 7 検体、シペルメトリンが 2 検体から検出され、うち 1 検体は、これら 2 種類の農薬が共に検出された。カルバリルは果肉に移行しやすい農薬であることが知られており⁴⁾、皮を剥いても摂取される可能性が高い。しかし、最も検出値の高い 0.030ppm でも残留基準値の 1/30 以下であり、その ADI は 0.02mg/kg/日なので、体重 50kg の人がカルバリル 0.030ppm を含む梨を、毎日 33kg 一生食べ続けても影響はないことになる。

全国集計²⁾では、カルバリルは 68 検体中 6 検体 (0.02~0.43ppm)、シペルメトリンは 86 検体中 10 検体 (0.02~0.36ppm) 検出された。

梨については、無登録農薬使用で問題となったシヘキサチンの検査も行ったが、いずれも検出限界値未満であった。

3) ほうれんそう

平成 15 年度はペルメトリン、キャプタンが 1 検体ずつ検出された。平成 16 年度はシペルメトリンが 1 検体、ペルメトリン及びペンディメタリンが 1 検体から検出された。平成 17 年度はシペルメトリンが 1 検体、アセフェート及びメタミドホスが 1 検体から検出された。

これらのうちペンディメタリン、アセフェート及びメタミドホスは、農薬取締法上適用のない農薬の成分である。調査の結果、ペンディメタリン及びアセフェートについては、隣接地からの飛散 (以下、ドリフト) によるものと推測された。またメタミドホスは、アセフェートと共に検出されていることから、アセフェートが代謝されたものであると推測された。

全国集計²⁾では、ペルメトリンは 151 検体中 2 検体 (0.05、3ppm) 検出され、基準値を超えたものが 1 検体あった。シペルメトリンは 151 検体中 15 検体 (0.05~1.88ppm) 検出された。キャプタン 42 検体、及びペンディメタリン 72 検体中では検出例は無かった。アセフェートは 30 検体中 1 検体 (2.46ppm)、メタミドホスは 19 検体中 2 検体 (0.01、0.31ppm) 検出された。

4) キャベツ

平成 16 年度はアセフェートが 6 検体から検出された。うち 1 検体はフェンバレレート及びメタミドホスが共に検出され、3 検体はメタミドホスが共に検出された。平成 17 年度はアセフェートが 2 検体から検出され、うち 1 検体はメタミドホスも共に検出された。平成 15 年度は農薬の成分は検出されなかったが、このときはアセフェート及びメタミドホスとも検査項目に含まれていなかった。

アセフェートやフェンバレレートは、アオムシやコナガ等の防除のために用いられる。アセフェートは収穫 7 日前まで、フェンバレレートは収穫前日まで使用できる⁵⁾。

全国集計²⁾では、アセフェートは 36 検体中 1 検体 (0.1ppm)、フェンバレレートは 119 検体中 1 検体 (0.03ppm) 検出された。メタミドホスは 48 検体のうち、検出例は無かった。

5) きゅうり

平成 16 年度のみ検査を行い、アセフェートが 1 検体から検出された。

全国集計²⁾では、アセフェートは 57 検体のうち、検出例は無かった。

6) こまつな

平成 15 年度は農薬の成分は検出されなかったが、平成 16 年度はシペルメトリンが 3 検体から検出された。

全国集計²⁾では、シペルメトリンは 51 検体中 1 検体 (0.33ppm) 検出された。

シペルメトリンはアブラムシ類の防除のため、収穫前日まで使用できる⁶⁾。

7) だいこん

3 年間のうち、平成 16 年度のみオキサミルが 1 検体から検出された。

全国集計²⁾では、オキサミルは 61 検体うち、検出例はなかった。

8) トマト

平成 16 年度のみ検査を行い、アセフェート及びメタミドホスが 1 検体、アセタミプリドが 1 検体から検出された。残留基準値と比べ、いずれも大幅に低い値であった。

全国集計²⁾では、アセフェートは 65 検体中 2 検体 (0.36、0.81ppm)、メタミドホスは 51 検体中 1 検体 (0.16ppm)、アセタミプリドは

43 検体中 1 検体 (0.01ppm) 検出された。

9) ぶどう

平成 16 年度のみ検査を行い、アセフェートが 5 検体から検出された。うち 2 検体はメタミドホスが共に検出され、1 検体はフルバリネートが共に検出された。また、フェニトロチオンが 2 検体から検出された。

全国集計²⁾では、アセフェートは 29 検体中 4 検体 (0.01~0.25ppm)、フェニトロチオンは 62 検体中 1 検体 (0.02ppm)、フルバリネートは 43 検体中 4 検体 (0.03~0.09ppm)、メタミドホスは 12 検体中 1 検体 (0.02ppm) 検出された。

10) りんご

平成 16 年度のみ検査を行い、アセタミプリド及びシハロトリンが 1 検体、クロルピリホスが 2 検体、フェンバレレートが 1 検体から検出された。残留基準値と比べ、いずれも低い値であった。

全国集計²⁾では、アセタミプリドは 19 検体中 2 検体 (0.02ppm)、シハロトリンは 83 検体中 2 検体 (0.03、0.04ppm)、クロルピリホスは 97 検体中 20 検体 (0.01~0.08ppm)、フェンバレレートは 70 検体中 4 検体 (0.018~0.05ppm) 検出された。

11) うめ

平成 17 年度のみ検査を行い、クロルピリホスが 1 検体、シペルメトリン及びビテルタノールが 1 検体から検出された。

これらのうちクロルピリホスは、農薬取締法上適用のない農薬の成分である。調査の結果、ドリフトによるものと推測された。

全国集計²⁾では、クロルピリホスは 10 検体のうち、検出例は無かった。シペルメトリンは 10 検体中 1 検体 (0.22ppm)、ビテルタノールは 10 検体中 2 検体 (0.06、0.7ppm) 検出された。

12) もも

平成 17 年度のみ検査を行い、アセタミプリドが 2 検体から検出された。

全国集計²⁾では、アセタミプリドは 11 検体のうち、検出例は無かった。

13) レタス

平成 17 年度のみ検査を行い、アセフェート

が 2 検体から検出され、うち 1 検体はフェンバレレート及びメタミドホスが共に検出された。

全国集計²⁾では、アセフェートは 35 検体中 2 検体 (0.08、0.6ppm)、メタミドホスは 28 検体中 1 検体 (0.01ppm) 検出された。フェンバレレートは 75 検体中 6 検体 (0.036~5.7ppm) 検出され基準値を超えたものが 1 検体あった。

14) しゅんぎく

平成 15 年度は農薬の成分は検出されなかった。平成 17 年度はアセフェート及びメタミドホスが 2 検体、ホスチアゼートが 1 検体から検出された。

これらは農薬取締法上適用のない農薬の成分である。調査を行ったが、原因は特定できなかった。

全国集計²⁾では、アセフェート 5 検体、メタミドホス 3 検体、及びホスチアゼート 18 検体中では検出例は無かった。

15) きょうな

平成 17 年度のみ検査を行い、ダイアジノンが 1 検体から検出された。

全国集計²⁾では、ダイアジノンは 9 検体のうち、検出例はなかった。

16) チンゲンサイ

平成 17 年度のみ検査を行い、アセタミプリド、シペルメトリン、フェンバレレートがそれぞれ 1 検体ずつ検出された。残留基準値及び登録保留基準値と比べ、いずれも低い値であった。

17) はくさい

平成 15 年度は農薬の成分は検出されなかった。平成 17 年度はメタミドホスが 3 検体から検出され、うち 2 検体はアセフェートが共に検出された。

全国集計²⁾では、アセフェートは 42 検体中 2 検体 (0.03、0.04ppm) 検出された。メタミドホスは 11 検体のうち、検出例は無かった。

18) じゃがいも

平成 17 年度のみ検査を行い、アセフェートが 1 検体から検出された。

全国集計²⁾では、アセフェートは 32 検体中 1 検体 (0.22ppm) 検出された。

3 輸入農産物の残留農薬検出状況

1) バナナ

平成 16 年度のみ検査を行い、クロルピリホスが 3 検体、ビテルタノールが 1 検体から検出された。原産国はいずれもフィリピンであった。

全国集計²⁾では、クロルピリホスは 197 検体中 33 検体 (0.005~0.1ppm)、ビテルタノールは 124 検体中 9 検体 (0.03~0.11ppm) 検出された。

2) いんげんまめ

平成 15 年度は農薬の成分は検出されなかった。平成 16 年度は、タイ産 1 検体からメタミドホスが、中国産 1 検体からメタミドホス、o,p'-DDT、ジコホール、フェンバレレートが検出された。平成 17 年度は中国産 1 検体からメタミドホスが検出された。

全国集計²⁾では、フェンバレレートは 155 検体中 6 検体 (0.01~0.06ppm)、ジコホールは 12 検体中 1 検体 (0.02ppm)、メタミドホスは 133 検体中 7 検体 (0.06~0.15ppm) 検出された。

3) ほうれんそう

3 年間のうち、平成 16 年度のみシペルメトリンが 2 検体、うち 1 検体はクロルピリホスが共に検出された。原産国はいずれも台湾であった。

全国集計²⁾では、クロルピリホスは 124 検体中 21 検体 (0.005~0.17ppm) 検出され、基準値を超えたものが 17 検体あった。シペルメトリンは 78 検体中 25 検体 (0.02~1.93ppm) 検出された。

4) こまつな

平成 15 年度は農薬の成分は検出されなかった。平成 16 年度は、シペルメトリンが 1 検体から検出された。原産国は中国であった。

全国集計²⁾では、シペルメトリンは 5 検体中 1 検体 (0.09ppm) 検出された。

5) オレンジ

平成 17 年度のみ検査を行い、クロルピリホスが 1 検体から検出された。原産国はアメリカであった。

全国集計²⁾では、クロルピリホスは 377 検体中 59 検体 (0.008~0.51ppm) 検出され、基準値を超えたものが 3 検体あった。

6) レモン

平成 17 年度のみ検査を行い、クロルピリホスが 1 検体から検出された。原産国はアメリカであった。

全国集計²⁾では、クロルピリホスは 103 検体中 27 検体 (0.01~0.3ppm) 検出された。

7) アスパラガス

3 年間のうち、平成 17 年度のみシペルメトリンが 1 検体から検出された。原産国は中国であった。

全国集計²⁾では、シペルメトリンは 230 検体のうち、検出例は無かった。

文献

- 1) 厚生省生活衛生局長通知 衛化第 43 号：残留農薬迅速分析法の利用について、平成 9 年 4 月 8 日。
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課編：食品中の残留農薬検査結果等の公表について、平成 18 年 4 月 18 日。
- 3) 独立行政法人農薬検査所監修：農薬適用一覧表 2003 年版、348-349、(社) 日本植物防疫協会、2003。
- 4) 高野伊知郎ら：東京都衛生研究所年報 53、113-118、2002。
- 5) 独立行政法人農薬検査所監修：農薬適用一覧表 2004 年版、154-163、(社) 日本植物防疫協会、2004。
- 6) 独立行政法人農薬検査所監修：農薬適用一覧表 2004 年版、200-201、(社) 日本植物防疫協会、2004。

【資料】 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)

木暮昭二 須藤和久* 茂木修一 加藤哲史 小澤 茂 橋詰真知子

はじめに

輸入野菜からの残留基準値を超える農薬の検出、全国的な無登録農薬使用の問題等により、消費者の食品中の残留農薬に対する関心は以前にも増して高まっている。これらの問題を受け、より厳しい使用規制を導入した改正農薬取締法の施行や食品衛生法の一部（ポジティブリスト制度）を改正する法律も公布された。

こうした状況のもと、県民の食の安全を確保するため平成 15 年度に食品安全検査センターが発足し、群馬県における農産物の残留農薬検査体制も大幅に強化された。

食品安全検査センターでは、農産物の検査を①県内産農産物生産段階（群馬県農薬適正使用条例に基づく農産物等安全検査）、②県内加工・流通、小売段階（食品衛生法に基づく収去検査）、③県内小売段階（群馬県独自の消費者の視点を取り入れた食品安全試買検査）の三段階で残留農薬検査を実施している。

本稿では群馬県農薬適正使用条例に基づく農産物等安全検査について、平成 15、16、17 年度の三年分の検査結果について報告する。

試料及び方法

1 試料

農業局の各農業総合事務所の職員が県内の集出荷場等から採取した。

平成 15 年度は 11 種 97 検体、16 年度は 16 種 150 検体、17 年度は 18 種 178 検体を用いた。これらのうち、だいこんは根を検査した。

2 試験項目

表 1 に、年度別の実施項目を示した。平成 17 年度のすももでは、ストレプトマイシンとオキシテトラサイクリンの検査も行った。

3 試験方法

1) 抽出・定量操作

試料約 200g を正確に量り、フードプロセッサ（GM200 Retsch 社製）で粉碎・均一化し、約 5g を正確に乳鉢に秤取した。試料中の水分は SFE（Supercritical Fluid Extraction）法^{1,2,3}の抽出効率を低下させることから、水分調整剤（Wetsupport,ISCO 社製）を約 10g（試料重量の 2 倍量）正確に量り、秤取した粉碎試料に添加し乳棒で均一になるように混合した。これを専用の SFE 抽出用試料カートリッジに約 6g（試料重量で約 2g）正確に量り充填し、SFE 抽出装置の抽出室に挿入し抽出を行った。抽出物はアセトンに捕集した。抽出後、試料カートリッジを取り外し、抽出室にアセトン 2mL を添加し、抵抗管（抽出液が通過する圧力調整管）の洗浄を行った。洗浄液は抽出物を捕集したアセトンに捕集し、窒素ガスで濃縮後アセトン 1mL に定容し、GC/MS(SIM)分析により残留農薬の同定および定量を行った。

添加回収試験では、乳鉢に粉碎試料を秤取した段階で、一定濃度の農薬標準アセトン溶液を 250 μ L 添加した。標準液は関東化学（株）製の農薬混合標準液を用いた。

2) SFE 装置および抽出条件

SFE 装置：ISCO 社 SFX220

抽出超臨界流体：CO₂

圧力：2200psi

抽出温度：50 $^{\circ}$ C

抵抗管温度：60 $^{\circ}$ C

* 現 衛生環境研究所

表 1 年度別の実施項目

	H15	H16	H17		H15	H16	H17		H15	H16	H17
α-BHC	○	○	○	クロルベンジレート	○	—	○	ピリプロキシフェン	—	—	○
β-BHC	○	○	○	クロロプロファム	—	—	○	ピリミカーブ	—	—	○
γ-BHC	○	○	○	シアノホス	—	—	○	ピリミジフェン	—	○	○
δ-BHC	○	○	○	ジエトフェンカルブ	—	○	○	ピリミホスメチル	—	○	○
o,p'-DDT	○	○	○	ジクロルボス	—	—	○	フィプロニル	—	—	○
p,p'-DDT	○	○	○	ジコホール	○	○	—	フェナリモル	—	○	○
p,p'-DDD	○	○	○	シハロトリン	—	—	○	フェニトロチオン	○	○	○
p,p'-DDE	○	○	○	ジフェノコナゾール	—	—	○	フェノブカルブ	—	○	○
PCNB	—	—	○	シフルトリン	—	—	○	フェンスルホチオン	—	—	○
PCA	—	—	○	ジフルフェニカン	—	—	○	フェントエート	○	○	○
PCTA	—	—	○	シプロコナゾール	—	○	○	フェンバレレート	○	○	○
HCB	—	—	○	シペルメトリン	—	—	○	ブタミホス	—	—	○
EPN	○	○	○	シマジン	—	—	○	フルシトリネート	—	—	○
アクリナトリン	—	—	○	ジメチピン	—	—	○	フルシラゾール	—	—	○
アラクロール	—	—	○	ジメチルビンホス	—	—	○	フルトラニル	○	○	○
アルドリン	○	○	○	ジメトエート	—	—	○	フルバリネート	—	—	○
イソフェンホス	—	—	○	シラフルオフェン	—	—	○	プレチラクロール	○	—	—
イソフェンホスオクソ	—	—	○	ダイアジノン	○	○	○	プロシミドン	—	—	○
イソプロカルブ	—	—	○	チオベンカルブ	—	○	—	プロチオホス	○	○	○
イプロジオン	—	○	○	チオメトン	—	○	○	プロピコナゾール	—	—	○
エチオフェンカルブ	—	○	○	ディルドリン	○	○	○	プロメトリン	—	—	○
エチルチオメトン	—	—	○	テブコナゾール	—	—	○	ペルメトリン	—	—	○
エディフェンホス	—	—	○	テブフェンピラド	—	○	○	ベンダイオカルブ	—	—	○
エトフェンブロックス	—	—	○	テフルトリン	—	—	○	ベンディメタリン	○	○	○
エトプロホス	—	—	○	デルタメトリン	—	—	○	ベンフラカルブ	—	—	○
エトリンホス	—	—	○	テルブホス	—	—	○	ベンフレセート	—	—	○
エンドリン	○	○	○	トリアジメノール	—	—	○	ホサロン	—	—	○
オキサジキシル	—	—	○	トリアジメホン	—	—	○	ホスチアゼート	—	○	○
カズサホス	—	—	○	トリフルラリン	—	—	○	マラチオン	○	○	○
カプタホール	○	○	—	トルクロホスメチル	○	○	○	ミクロブタニル	—	○	○
カルバリアル	○	○	○	パラチオン	○	○	—	メタラキシル	—	—	○
カルボスルファン	—	—	○	パラチオンメチル	○	○	—	メチオカルブ	—	—	○
キナルホス	○	○	○	ハルフェンブロックス	—	—	○	メチダチオン	—	—	○
キノメチオネート	○	○	○	ビテルタノール	—	○	○	メトラクロール	○	○	—
キャプタン	○	○	—	ビフェントリン	—	—	○	メフェナセツト	○	—	—
クロルピリホス	○	○	○	ピラクロホス	—	○	○	メプロニル	○	○	○
クロルピリホスメチル	—	—	○	ピリダベン	—	○	○	レナシル	—	○	○
クロルフェンビンホス	—	○	○	ピリフェノックス	—	—	○				

検体抽出：平衡化 15 分、抽出 20 分

抵抗管洗浄：平衡化 5 分、洗浄 15 分

3) 分析装置および分析条件

分析装置：Agilent GC/MS 5973N

カラム：DB-XLB(30m×0.25mm×0.1μm)

注入口：230℃ パルスドスプリットレス注入

昇温：80℃（1 分）→20℃/分→140℃→4℃/分→200℃→8℃/分→300℃(5 分)

MS：SIM 測定、トランスファーライン：290℃

結果

1 検査結果の概要

表 2、3 に示すとおり、平成 15 年度は農産物

97 検体中 5 検体から 4 種類の農薬、平成 16 年度は農産物 150 検体中 18 検体から 7 種類の農薬、平成 17 年度は農産物 178 検体中 41 検体から 19 種類の農薬を検出した。平成 15 年度は全 3,112 項目中 5 項目検出され、検出率は 0.16% であった。平成 16 年度は全 6,802 項目中 21 項目検出され、検出率は 0.31% であった。平成 17 年度は全 16,509 項目中 56 項目検出され、検出率は 0.34% であった。食品衛生法に基づく残留農薬基準値を超える検出はなかったものの、農薬取締法違反が疑われる検出が、平成 15 年度 2 件、平成 16 年度 1 件、平成 17 年度 3 件あった。

2 残留農薬検出状況

1) 平成 15 年度

(1) いちご

ジコホールが基準値の約 1/50 の濃度で検出された。

(2) ねぎ

EPN が 2 検体から検出された。食品衛生法上の基準値は定められていない。

(3) ミニトマト

キノメチオネート・キャプタンが各 1 検体検出され、それぞれ基準値の 1/5、1/25 であった。各検出農薬ともミニトマトには使用できない農薬（適用外使用：表 3 ※1、※2）であった。

2) 平成 16 年度

(1) いちご

ミクロブタニルが 3 検体から、テブフェンピラドとピテルタノールが 2 検体から、ホスチアゼートが 1 検体から検出された。いずれも基準値内であり、検出値の大きい、ミクロブタニル

の 0.211ppm でも基準値の 1/5 程度であった。

(2) うめ

イプロジオンが 1 検体から検出されたが、基準値の 1/300 程度であった。

(3) えだまめ

テブフェンピラドが 1 検体から検出され、えだまめには使用できない農薬（適用外使用：表 3 ※3）であった。

(4) だいこん

ホスチアゼートが 1 検体から検出されたが、基準値の 1/4 程度であった。

(5) なし

カルバリルが 3 検体から、イプロジオンが 1 検体から検出された。検出値の大きい 0.058ppm でも基準値の 1/17 程度であった。

(6) はくさい

イプロジオンが 1 検体から検出されたが、基準値の 1/500 程度であった。

(7) りんご

表 2 群馬県農薬適正使用条例に基づく残留農薬検査結果

農産物	H15				H16				H17			
	検体数	検査数 (項目)	農薬検出 検体	項目	検体数	検査数 (項目)	農薬検出 検体	項目	検体数	検査数 (項目)	農薬検出 検体	項目
いちご	10	330	1	1	10	490	5	8	10	930	4	5
うめ	—	—	—	—	10	460	1	1	10	1,000	1	1
えだまめ	—	—	—	—	10	420	1	1	—	—	—	—
キャベツ	—	—	—	—	10	460	0	0	10	910	3	5
きゅうり	10	310	0	0	—	—	—	—	10	780	3	4
こだますいか	—	—	—	—	10	500	0	0	—	—	—	—
ごぼう	—	—	—	—	10	480	0	0	—	—	—	—
こまつな	—	—	—	—	10	400	0	0	—	—	—	—
こんにゃくいも	10	320	0	0	—	—	—	—	10	990	1	1
しゅんぎく	—	—	—	—	—	—	—	—	10	970	2	3
すもも	—	—	—	—	—	—	—	—	10	990	4	6
だいこん	—	—	—	—	6	276	1	1	9	873	0	0
ちんげんさい	—	—	—	—	10	450	0	0	—	—	—	—
トマト	9	306	0	0	10	450	0	0	10	1,000	3	6
なし	3	96	0	0	10	480	4	4	10	990	8	12
なす	10	320	0	0	—	—	—	—	10	970	0	0
にら	9	270	0	0	—	—	—	—	10	910	0	0
ねぎ	10	280	2	2	9	360	0	0	9	846	0	0
はくさい	—	—	—	—	10	460	1	1	—	—	—	—
ブロッコリー	—	—	—	—	8	336	0	0	—	—	—	—
ほうれんそう	10	330	0	0	—	—	—	—	10	910	2	2
ミニトマト	6	210	2	2	—	—	—	—	10	790	0	0
やまのいも	10	340	0	0	—	—	—	—	10	740	0	0
りんご	—	—	—	—	8	384	3	3	10	960	8	9
レタス	—	—	—	—	9	396	2	2	10	950	2	2
計	97	3,112	5	5	150	6,802	18	21	178	16,509	41	56

クロルピリホスが2検体から、テブフェンピラドが1検体から検出されたが、検出値の大きいクロルピリホスでも基準値の1/50程度であった。

(8) レタス

イプロジオンが2検体から検出されたが、検出値の大きい0.016ppmでも基準値の1/600程度であった。

表3 検出された農薬

農産物	農薬名	検出数/検体	検出値	残留基準値	適用外使用
(平成15年度)					
いちご	ジコホール	1/10	0.06	3.0	
ねぎ	EPN	2/10	0.02~0.04	—	
ミニトマト	キノメチオネート	1/6	0.10	0.5	※1
	キャプタン	1/6	0.20	5	※2
(平成16年度)					
いちご	テブフェンピラド	2/10	0.011~0.146	1	
	ビテルタノール	2/10	0.018~0.154	1.0	
	ホスチアゼート	1/10	0.012	—	
	ミクロブタニル	3/10	0.059~0.211	1.0	
うめ	イプロジオン	1/10	0.031	10	
えだまめ	テブフェンピラド	1/10	0.043	—	※3
だいこん	ホスチアゼート	1/6	0.051	0.2	
なし	イプロジオン	1/10	0.020	10	
	カルバリル	3/10	0.017~0.058	1.0	
はくさい	イプロジオン	1/10	0.01	5.0	
りんご	クロルピリホス	2/8	0.01~0.02	1.0	
	テブフェンピラド	1/8	0.01	0.5	
レタス	イプロジオン	2/9	0.010~0.016	10	
(平成17年度)					
いちご	テブフェンピラド	2/10	0.03~0.08	1	
	フェナリモル	1/10	0.11	1.0	
	ミクロブタニル	1/10	0.29	1.0	
	メタラキシル	1/10	0.02	—	
うめ	フェニトロチオン	1/10	0.03	0.2	
	テフルトリン	1/10	0.015	0.1	
キャベツ	プロシミドン	3/10	0.011~0.020	2	
	メタラキシル	1/10	0.015	—	
	アクリナトリン	1/10	0.03	0.5	
きゅうり	プロシミドン	1/10	0.12	5	
	メタラキシル	1/10	0.01	—	
	メタラキシル	1/10	0.01	—	
こんにゃくいも	メタラキシル	1/10	0.01	—	
しゅんぎく	トリフルラリン	2/10	0.02~0.04	0.05	※4,5
	フェニトロチオン	1/10	0.01	0.2	
	イプロジオン	4/10	0.08~0.45	10	
すもも	クロルピリホス	1/10	0.02	1.0	
	ジフェノコナゾール	1/10	0.01	—	※6
	イプロジオン	1/10	0.38	5.0	
トマト	ジエトフェンカルブ	3/10	0.03~0.21	5.0	
	メタラキシル	2/10	0.01~0.04	—	
	カルバリル	3/10	0.03~0.23	1.0	
なし	クロルピリホス	3/10	0.01	0.5	
	ジフェノコナゾール	2/10	0.02	1	
	シペルメトリン	2/10	0.04~0.05	2.0	
	フェンバレレート	1/10	0.09	2.0	
	フルバリネート	1/10	0.01	2.0	
	シペルメトリン	2/10	0.03~0.13	2.0	
ほうれんそう	クロルピリホス	7/10	0.01~0.08	1.0	
	シラフルオフエン	1/10	0.06	5	
	プロチオホス	1/10	0.06	0.3	
レタス	フェンバレレート	1/10	0.01	2.0	
	プロシミドン	1/10	0.03	5	

3) 平成 17 年度

(1) いちご

テブフェンピラドが 2 検体から、フェナリモル、ミクロブタニル、メタラキシルが 1 検体から検出された。検出値の大きいミクロブタニルの 0.29ppm でも基準値の 1/3 程度であった。

(2) うめ

フェニトロチオンが 1 検体から検出されたが、基準値の 1/6 程度であった。

(3) キャベツ

プロシミドンが 3 検体から、テフルトリン、メタラキシルが 1 検体から検出され、検出値の大きいプロシミドンの 0.020ppm でも基準値の 1/100 程度であった。

(4) きゅうり

アクリナトリン、プロシミドン、メタラキシルが 1 検体から検出され、検出値の大きいプロシミドンの 0.12ppm でも基準値の 1/40 程度であった。

(5) こんにゃくいも

メタラキシルが 1 検体から検出されたが、基準値は設定されていない。

(6) しゅんぎく

トリフルラリンが 2 検体から、フェニトロチオンが 1 検体から検出された。トリフルラリンはしゅんぎくには使用できない農薬（適用外使用：表 3 ※4, 5）であった。

(7) すもも

イプロジオンが 4 検体から、クロルピリホス、ジフェノコナゾールが 1 検体から検出された。ジフェノコナゾールはすももには使用できない農薬（適用外使用：表 3 ※6）であった。

(8) トマト

ジエトフェンカルブが 3 検体から、メタラキシルが 2 検体から、イプロジオンが 1 検体から検出された。検出値の大きいイプロジオンの 0.38ppm でも基準値の 1/13 程度であった。

(9) なし

カルバリル、クロルピリホスが 3 検体から、ジフェノコナゾール、シペルメトリンが 2 検体から、フェンバレレート、フルバリネートが 1 検体から検出された。検出値の大きいカルバリルでも 1/4 程度であった。

(10) ほうれんそう

シペルメトリンが 2 検体から検出されたが、検出値の大きい 0.13ppm でも基準値の 1/15 程度であった。

(11) りんご

クロルピリホスが 7 検体から、シラフルオフェン、プロチオホスが 1 検体から検出された。検出値の大きいプロチオホスの 0.08ppm でも基準値の 1/12 程度であった。

(12) レタス

フェンバレレート、プロシミドンが 1 検体から検出され、検出値の大きいプロシミドンの 0.03ppm でも基準値の 1/160 程度であった。

文献

- 1) 根本 了、鈴木良宏、佐々木久美子、米谷民雄、豊田正武：農産物中の残留農薬分析に対する超臨界流体抽出の適用－野菜・果実試料について－、日本食品衛生学会第 84 回学術講演会要旨集、44、2002.
- 2) 佐々木久美子：超臨界流体抽出による一斉分析法に関する研究、食品中残留農薬検査の超迅速化に関する調査研究 平成 10 年度、5,7-24、1999.
- 3) 飛野敏明、松下 豪、木庭亮一、西名武士、杉村千桂夫：超臨界流体抽出（SFE）及び GC/MS による農産物中残留農薬の迅速分析法の検討、熊本県保健環境科学研究所報 31 号、44-49、2001.

【資料】「食に関する意識調査」アンケート結果について

柴田雪乃 小山 孝 白石直美* 船田一夫

食品安全検査センターは平成 15 年 4 月に設置され、同年 10 月より県民等の依頼に応じて検査施設の見学研修会を実施している。平成 17 年 4 月から平成 18 年 10 月まで、見学研修会参加者を対象として「食に関する意識調査」をアンケート形式で、さらに参加者との意見交換を実施し、その内容について集計した。

アンケート調査の結果から、男性の約 70%、女性の約 90%が食に関して何らかの不安を感じていた。また、食の安全についての関心事項は、食品添加物に関すること(23.4%)、輸入食品(18.2%)、農薬・動物用医薬品(12.4%)が上位を占めていた。また、見学研修の内容については 87.4%の参加者から「良かった」との評価を受けた。感想で最も多かった意見は「食に対する知識が広がった」であった。

Key words : 食に関する意識、食の安全性、アンケート調査、見学研修会

はじめに

内閣府食品安全委員会が平成 15 年 9 月に実施したアンケート調査「食の安全性に関する意識調査」¹⁾(食品安全モニター455 名が回答)の結果では、食品の安全性の観点から不安を感じる要因として農薬、輸入食品、食品添加物、汚染物質が上位を占めている。

また、群馬県食品安全会議が平成16年1月に実施した「食品の安全に関する意識調査アンケート」²⁾(1,057名が回答)の結果では、食品の安全性への意識に関する質問について一般県民のうち28.1%が「大いに不安を感じている」、56.9%が「多少不安を感じている」と回答し、食品に対し何らかの不安を感じている人の割合は80%を超えていた。また、食品に関して県が特に重点的に取り組むことを望む事項として農薬、輸入食品、BSE、O157、食品添加物が上位に上げられた。

いずれの調査においても一般消費者が関心を示す事項として、農薬や添加物、汚染物質等の化学物質に関連した項目が上位を占めている。しかし、厚生労働省が発表している食品を原因とする健康被害の統計(食中毒発生

状況)では細菌やウイルスを起因物質とする事例が毎年 80%以上を占めており、「食の安全」をめぐる一般消費者の認識と現状に乖離があると考えられる。

食品安全検査センター(以下センター)では、平成 15 年 10 月より、一般県民等の依頼に応じ団体での見学研修会(以下見学会)を実施している。平成 18 年 10 月末までの見学会参加者(以下参加者)は延べ 3,700 名を超えた。さらに、見学会を行政と一般消費者、生産者等が直接意思疎通することのできる貴重な機会と考え、平成 17 年 4 月からは見学会の中で食に関する意識調査をアンケート形式で実施している。今回はこれまでに調査に協力の得られたアンケート調査 788 名分および平成 15 年 4 月からの見学会であげられた要望・感想事項についてまとめたので報告する。

調査方法

1 調査対象者

アンケート調査は平成 17 年 4 月から平成 18 年 10 月末までの 2 年 7 ヶ月間に見学会に参加し調査に同意を得られた参加者 35 団体 788 名。ただし、質問事項(口頭発表またはアンケート用紙への記入)については、平成 15 年 4 月から

* 現 藤岡保健福祉事務所

平成 18 年 10 月末までの参加者 3,738 名を対象とした。

2 見学会の内容

見学会は原則としてスライドによる「食の安全に対する群馬県の取り組み状況」の講義(講義者：センター職員、約 1 時間)、検査施設の見学(約 30 分間)、参加者とセンター職員との意見交換(見学会に直接関係のないことでも質問可)およびアンケートの記入の 3 部で構成されている。実習を希望した団体については、講義と見学の間に約 1 時間の実習(発色剤の検出等)を行った。

3 アンケート方法

全ての設問に対して、回答者自身が記入する自記方式とした。質問内容は一般的な項目(居住地、年齢(年代)、職業、参加動機、見学会に対する評価)と「食」に関する項目(設問は調査結果を参照)とし、参加者個人あるいは団体を特定できる質問項目は設けなかった。回答は選択方式(単一選択または複数選択)とし、見学会に対する感想および要望、食に関する質問事項は自由記入方式とした。

調査結果

1 参加者について

1) 参加者の男女別・年代別構成

以下に参加者の男女別、年代別の構成を示した。

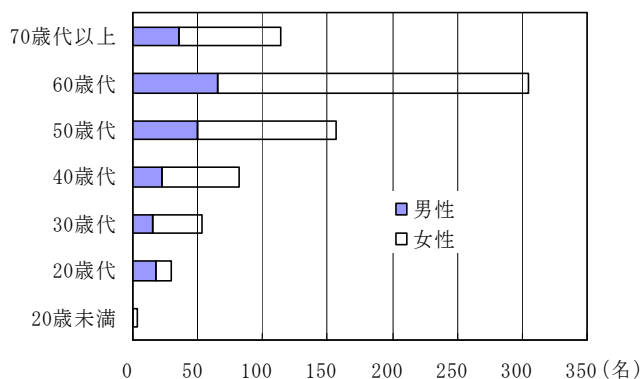


図 1 男女別、年代別の参加者数

2) 参加者の職業別構成

一般消費者(61.4%)、生産者(17.0%)の他に

行政関係者の参加者も 7.6%あった。

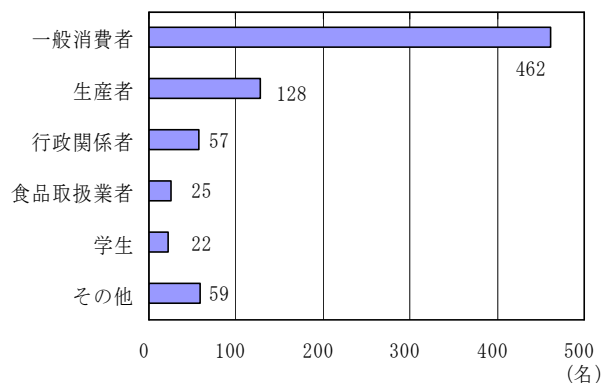


図 2 職業別参加者数

2 アンケート結果

1) 表示への意識

Q1：食品を選ぶ時に表示を見ますか？

(1) 男女別

男性の 93.7%、女性の 96.1%が食品を選ぶ時に「よく」または「時々」表示を見ると回答した。また、女性の方が食品を選択する際に、表示を「よく見る」傾向がみられた。

選ぶ際に食品の表示を「まったく」または「ほとんど」見ないと回答した人は、男性 206 名中 13 名(6.3%)、女性 537 名中 21 名(3.9%)であった。

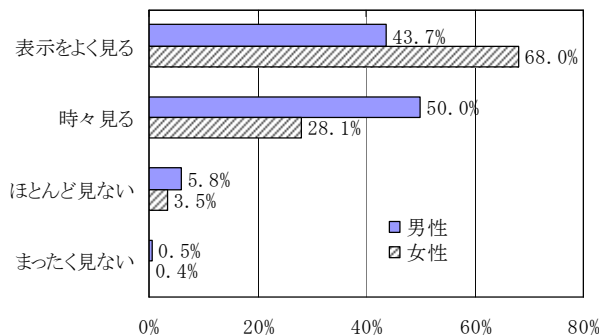


図 3 食品表示への意識(男女別)

(2) 年齢別

20 代、30 代では「ほとんど見ない」で食品を選ぶと回答した人がそれぞれ 12.9%、10.5%であり、他の年代に比較して食品表示への関心が低い傾向が認められた。

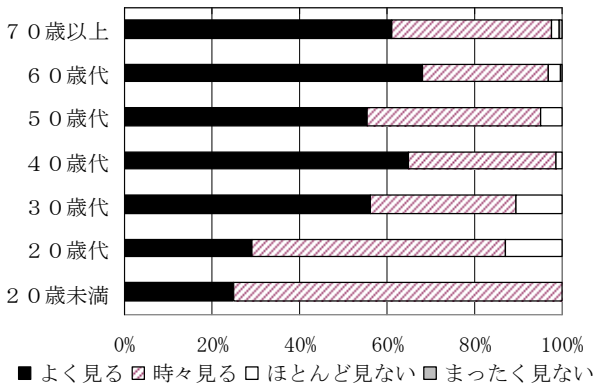


図4 食品表示への意識(年代別)

(3) 職業別

「食品取扱業者」(食品加工、食品販売等)は「よく見て」選ぶ人の割合、「まったく見ない」で選ぶ割合が他の職業に比べて多かった。

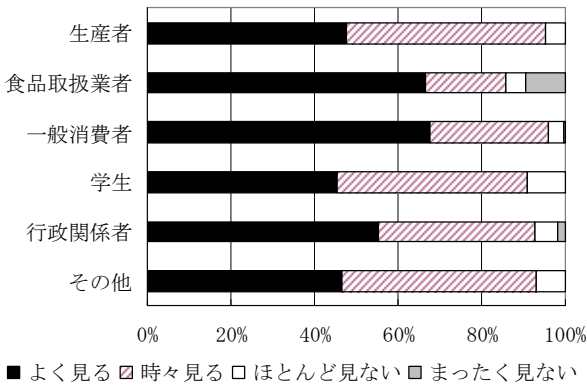


図5 食品表示への意識(職業別)

2) 表示内容の意識

Q2: 特に表示のどの部分を見ますか?(Q1で「よく見る」、「時々見る」を選択した人のみ回答、複数回答:3項目)

「価格」(7.1%)よりも「賞味期限」(29.3%)、「原産地」(19.3%)、「食品添加物」(13.2%)など食品そのものの品質に関連する項目を重視している人が多かった。

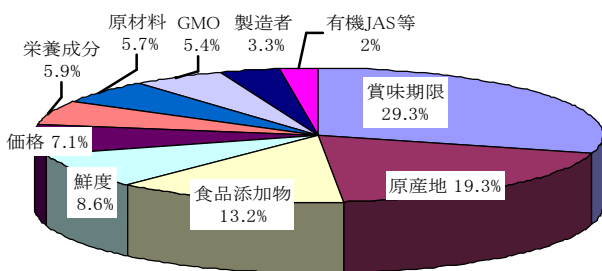


図6 表示内容への意識

3) 食品の安全性について

Q3: 食品の安全性についてどのように感じますか?

(1) 男女別

男性の70.5%、女性の92.5%が食品に関して不安(「大いに不安」または「多少不安」)を感じていることがわかった。

女性では28.5%の人が「大いに不安」と回答したのに対し、男性では12.8%であった。しかし、男性では29.5%が「不安はあまり感じない」または「不安はない」と回答しており、男性よりも女性がより食品に対して強く不安を感じている傾向がみられた。

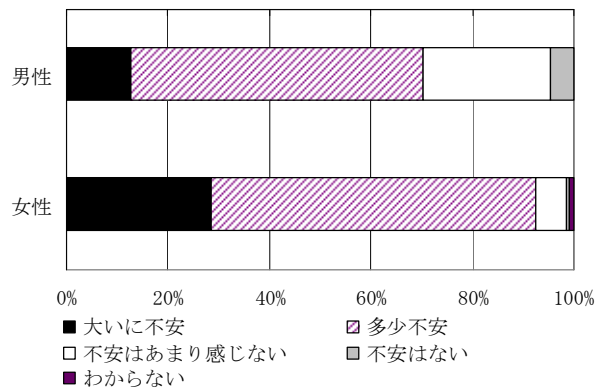


図7 食の安全性への意識(男女別)

(2) 年齢別

「大いに不安」との回答が60代で29.5%と最も高く、20代及び30代では10%以下であり、年代が高くなるに従って不安を感じている人の割合が増える傾向がみられた。

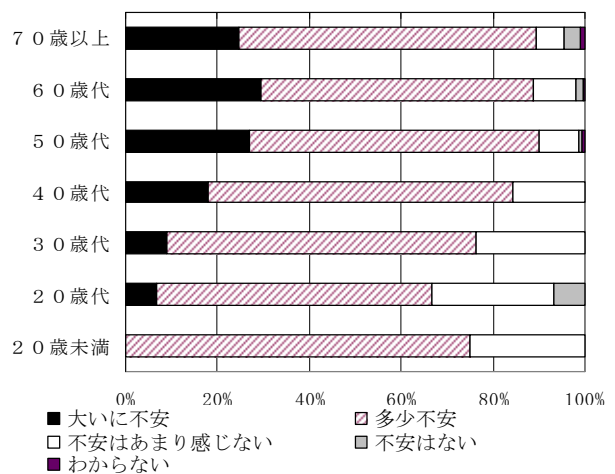


図8 食の安全性への意識(年代別)

(3) 職業別

食品取扱業者の36.0%で「大いに不安」と感じており、一般消費者(29.3%)よりも割合が高かった。

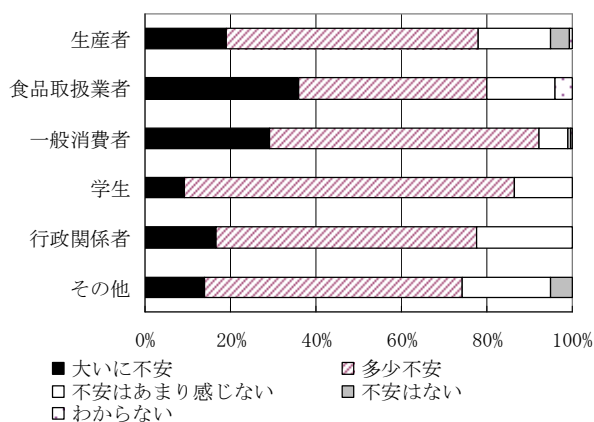


図9 食の安全性への意識(職業別)

4) 食への関心の度合

Q4：食品の安全・安心についてどのようなことに関心がありますか？(複数回答:3項目)

「食品添加物およびその使用状況」(23.4%)、「輸入食品の安全性」(18.2%)、「農薬・動物用医薬品」(12.4%)が上位を占めていた。しかし、年間を通じて健康被害が報道されている「食中毒」(5.6%)や「アレルギー物質」(2.8%)、平成17年5月に健康被害が社会問題となった「健康食品」(3.7%)など、食品と健康被害との因果関係が明らかである項目については関心が低かった。

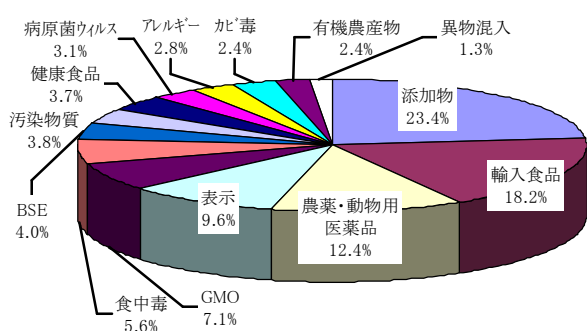


図10 安全性に関する関心事項

5) 行政への期待

Q5：これからの食品行政に期待することは何ですか？

行政に対して取り組みを期待する事項として「食品添加物の適正使用」(21.4%)「輸入食品

の安全性確保」(14.4%)、「農薬の適正使用」(14.4%)、が上位にあげられており、関心のある事項と取り組みを期待する項目は同様の項目があげられていた。

また、「食品について学習の機会を増やす」(5.8%)、「食品関連情報の提供を増やす」(2.1%)など消費者が、日常生活において自ら食品を選択する際、安全性を判断するために必要と思われる知識や情報を得る機会を増やすことを期待している人は少数だった。

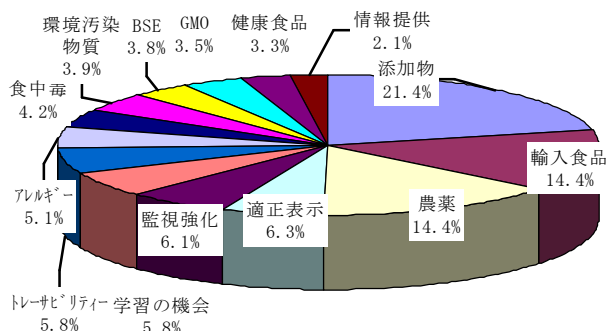


図11 行政に取り組みを期待する事項

3 見学研修内容の評価、感想

Q6：今日の見学会はいかがでしたか？

評価の項目に対して回答のあった689人中602人(87.4%)が「良かった」と評価した。逆に、「期待はずれ」と回答した人も4人(0.6%)いた。

自由記入によりあげられた感想・要望のうち改善例を下記に示した。

- ①「講義者の声が聞こえにくい」→マイクを使用することとした。
- ②「情報量が多すぎて、理解できない部分がある」→スライドの枚数を減らし、余裕のある講義を行うこととした。
- ③「実習や検査室内の見学がしたい」→ペーパークロマトによる検査原理の説明を講義に加えた。

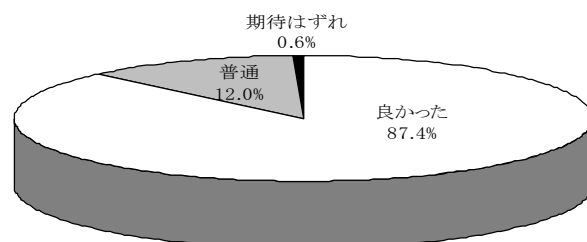


図12 見学会に対する評価

4 参加者からの感想および要望の分類

見学会の最後に参加者とセンター職員が意見交換をする時間を設けている。参加者に自由な発言を求めているが、毎回、多種多様な意見があげられる。

センターを見学することにより「食に関する知識が広がった」、「県の食の安全に対する取り組みが理解できた」、「食の安心が高まった」など理解や安心を示す意見がほとんどであった。しかし、講義を聴くことにより「食への不安が高まった」と回答する人もあった。この感想を受けて、その後は事実を伝えるだけでなく、それに関する解説や対策を講義内容に加えたところ、感想、意見としてあがらなくなった。

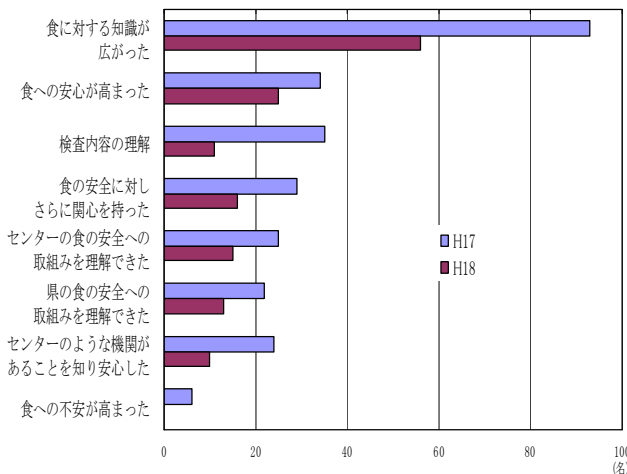


図 13 参加者からの感想

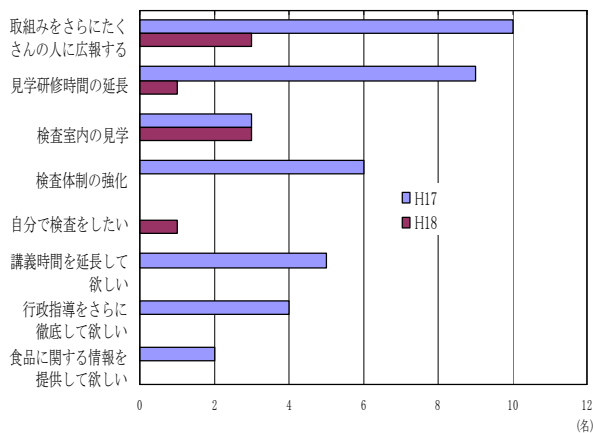


図 14 参加者からの要望

まとめ

平成 17 年 4 月よりセンター見学会参加者を対象に「食に関する意識調査」を自記アンケート形式で行い、18 年 10 月末までに 788 名より回答が得られた。

「食品表示」については、男性よりも女性の方が、また、年代がより高い人の方が食品表示を意識している傾向がみられた。また、食品を選択する際には「価格」よりも消費期限や食材など「食品の品質」に関連する項目への関心が高い傾向にあった。

「食品の安全・安心」について男性の約 7 割、女性の約 9 割が何らかの不安を感じていた。また、年代が上がるに従って不安と感じる人の割合が高くなる傾向がみられた。

食品の安全性に関して関心のある事項と、行政に取り組みを期待する事項は共に添加物、輸入食品、農薬が上位にあげられている。しかし、実際に健康被害が報告されている食中毒やアレルギー物質、健康食品への関心は低かった。

一般消費者は安全性に対する不安や関心は高いが、自らが食品に関して学習する、あるいは、情報を集めることに関しては消極的な傾向が認められた。

見学会は一般消費者等に対して群馬県における「食の安全・安心」に対する取り組み状況を公開する重要な手段の 1 つである。今後は、見学者からの評価や感想を参考にして、研修内容、講義者の話し方などプレゼンテーションを向上させ、さらに有意義な見学会となるよう工夫していきたい。

食の安心・安全施策では、行政が一方向的に情報発信するのではなく、消費者、生産者、行政が意志の疎通を図りながら相互理解を深めていくことが大きな推進力になると考えられる。

参考資料

- 1) 食品安全モニター・アンケート調査「食の安全性に関する意識調査」の結果(内閣府食品安全委員会：平成 15 年 9 月実施)
- 2) 食品の安全に関する県民意識アンケート

～概要版～(群馬県食品安全会議 食品安全
課：平成16年1月実施)

【事例】 食品の苦情事例について

茂木芳美 柳澤智子* 小山 孝

はじめに

食品に関する消費者からの苦情は、まず保健福祉事務所に寄せられる。このうちで分析の必要があると判断されたものが食品安全検査センターに持ち込まれる。

平成 12 年に大手乳業メーカーにおける大規模食中毒が発生し、消費者の食品の安全性に対する関心が深まり、行政への苦情による検査が増加した。平成 15 年度以降は、年間件数にして 8 件程度となっている。

ここでは平成 15 年度から 17 年度における検査結果概要と、特徴的な 2 事例について詳細を報告する。

方 法

1 試料

平成 15 年度から平成 17 年度にかけて保健福祉事務所から検査依頼のあった異物混入（21 件）・異臭（2 件）。

2 方法

異物については、目視及び実体顕微鏡にて外観を観察後、必要に応じて、走査型電子顕微鏡（SEM）、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）、蛍光 X 線分析装置（XFA）を使用し、異臭については官能試験を行い、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）等を使用した。

3 装置

- 1) エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置
セイコーインスツルメント社製：SEA5120
- 2) フーリエ変換赤外分光光度計
Nicolet 社製：Avatar360
ATR 測定装置(OMNI-SAMPLER(Ge 結晶))
- 3) 走査型電子顕微鏡
日立製作所社製：S-3200N
- 4) ガスクロマトグラフ質量分析計

*現 心臓血管センター

Agilent 社製：HP5973

結 果

1 結果概要

平成 15 年度に検査依頼のあった食品、検査方法及び検査の結果推定された物質について表 1 に示した。同様に平成 16 年度の結果について表 2、平成 17 年度の結果を表 3 に示した。

表 1 平成15年度苦情食品検査結果

No	関連食品	苦情の種類	推定物質等	主な検査法
1	そうざい	合成樹脂様物質	ポリエチレン	FT-IR
2	調製粉乳	金属片	アルミニウム片	SEM,XFA
3	スパゲッティ	白色物質	デンプン様物質	SEM,FT-IR
4	清涼飲料水	箔状及び針状物質	金属片	XFA
5	清涼飲料水	黒色物質	不明	XFA
6	清涼飲料水	黒色物質	不明	SEM,XFA
7	冷凍ビシューマイ	ひも状物質	背わた類似物質	SEM,XFA
8	清涼飲料水	茶色物質	植物様物質	MIC,SEM FT-IR

表 2 平成16年度苦情食品検査結果

No	関連食品	苦情の種類	推定物質等	主な検査法
1	スパゲッティ	黒色糸状物質	ポリ塩化ビニル	SEM, FT-IR
2	シリアル	黒色物質	砂糖とデンプン	FT-IR
3	冷凍ピザ	爪状物質	カニ	SEM,XFA,FT-IR
4	アジフライ	矢尻状物質	魚の骨	SEM,XFA,FT-IR
5	アイスクリーム	針状物質	魚の骨	SEM, XFA
6	菓子パン	黒色の小片	岩石	XFA
7	調製粉乳	茶褐色小片	不明	XFA,FT-IR
8	-	金属様物質	金属（銀等）	SEM, XFA

表 3 平成17年度苦情食品検査結果

No	関連食品	苦情の種類	推定物質等	主な検査法
1	たまり漬け	異臭(石油臭)	不明	官能試験 GC/MS
2	ウニ	棘状異物	ウニの棘	XFA
3	大福餅	毛様異物	動物の毛	SEM
4	ヨーグルト	毛様異物	動物の毛	SEM
5	粉ミルク	異物	粉ミルク	SEM FT-IR
6	干し柿	異臭	ナフタレン	官能試験 GC/MS
7	粉ミルク	異物	不明	FT-IR

※表中検査法略称について

MIC …光学顕微鏡 SEM …走査型電子顕微鏡
XFA …エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置
FT-IR …フーリエ変換赤外分光光度計
GC/MS …ガスクロマトグラフ質量分析計

2 事例紹介

1) 粉ミルク中異物（平成 17 年度 No.5 より）

(1) 苦情内容概要

開封後 15 日ほど経過した粉ミルクに、塊があるのを発見した。

(2) 検査法及び結果

検体は、直径約 3 cm の変形半球である（写真 1）。

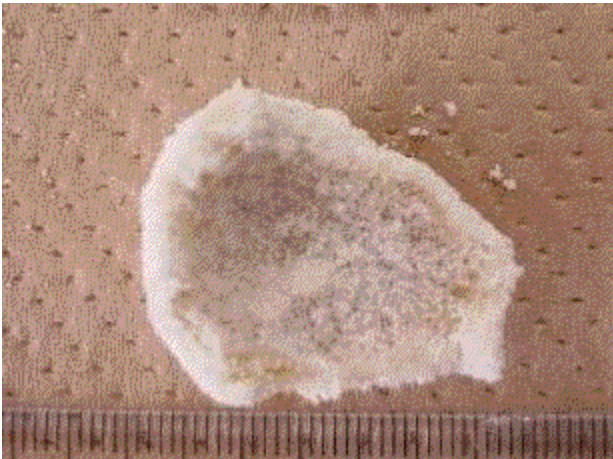


写真 1 異物全体像

黄色から茶色の内壁表面に、乳白色の粉体が付着していることが確認された。そこで、同時に搬入された同種の粉ミルクを対照として（以下、対照品とする）、走査型電子顕微鏡、フー

リエ変換赤外分光光度計を使用して試験を行った。また、塊形成に関する再現実験を行った。

変色部分及び表面の粉体を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、変色部分の断面は粒子構造は確認できず、薄い層状の構造が認められた（写真 2）。

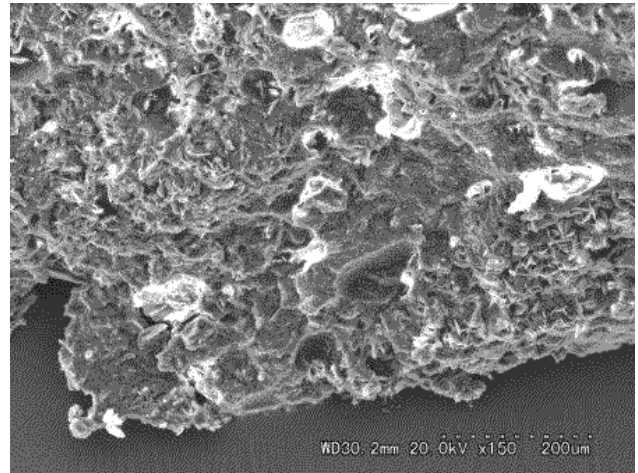


写真 2 異物SEM像

ーリエ変換赤外分光光度計（分解能 4 cm^{-1} 、積算回数 100 回、ATR 法）を用いて得られた異物と対照品の吸収スペクトルを比較したところ（図 1）、両者で著しく異なるピークの検出はみられなかった。

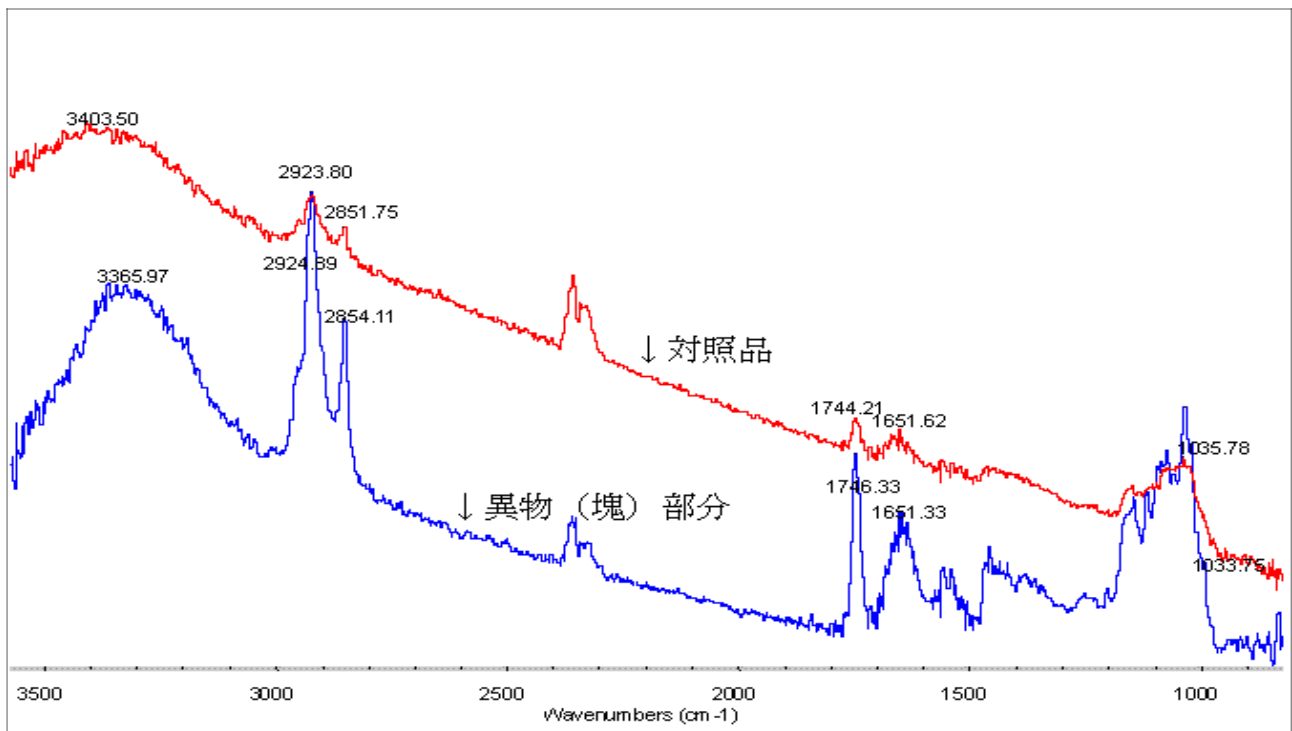


図 1 異物と対照品の吸収スペクトル

(3) 再現実験方法及び結果

再現実験は対照品に水滴を垂らして行った。
対照品に水滴を垂らし、二日間放置した。得られた塊の内部は変色はしていなかったものの固くなっており、中央部には空洞が形成されていた(写真3)。



写真3 再現試験から得られた塊

この塊と異物を再度フーリエ変換赤外分光光度計で測定したところ、両者は比較的類似したスペクトルを示した。(図2)

2) 干し柿の異臭(平成17年度No.6より)

(1) 苦情内容概要

干し柿を開封して喫食しようとしたところ、ナフタレンのような薬品臭がした。

(2) 検査方法及び結果

苦情品である干し柿について検査員5名で臭いをかいだところ、明瞭に異常と判断できる臭気は感じられなかった。試食したところ、同様に異味は感じられなかった。

干し柿及び対照品として生柿各1/2個を、それぞれジエチルエーテルで抽出し、これを試験液とし、GC/MSで測定した。樟脳臭がしたというところから、ナフタレン及びパラジクロロベンゼンを対象としてマススペクトルを比較した。

干し柿では約6.7分にピークが検出された。(図3)

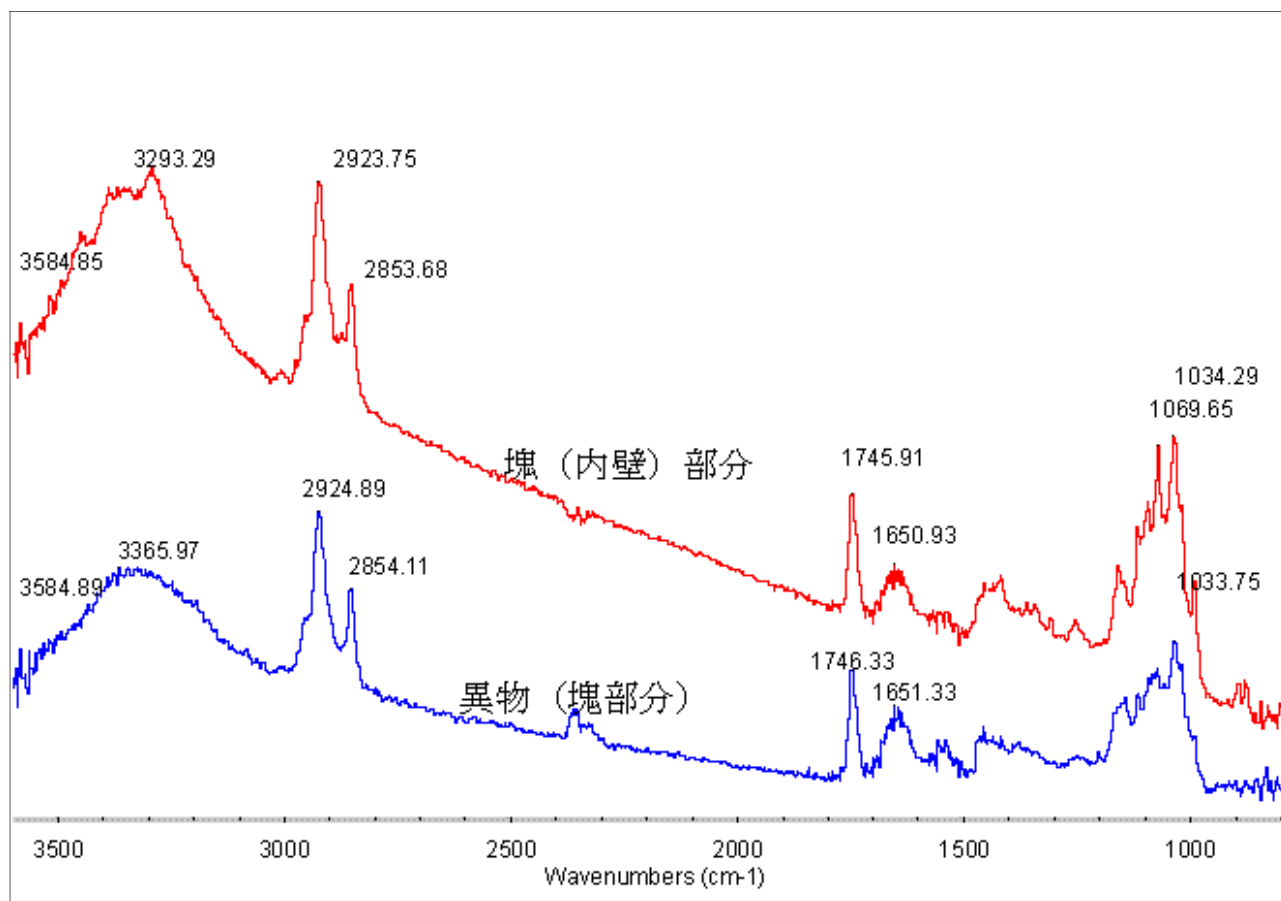


図2 塊と異物の吸収スペクトル

このピークから得られたマススペクトルをライブラリで検索した結果、ナフタレンと76%の確率で一致した(図4)。生柿では同じ時間にピークは検出されず、ナフタレンと類似したマススペクトルは得られなかった。パラジクロロベンゼンはいずれにおいても検出が確認できなかった。

(3)分析条件

カラム : Agilent 社製 HP-5MS(0.25mmi.d.× 30m,

膜厚 0.25 μ m, (5%-フェニル)-メチルポリシロキサン)

カラム温度 : 50 °C(2min)→ 20 °C/min → 120 °C → 7 °C/min → 280 °C

注入口温度 : 200 °C

インターフェース温度 : 280 °C

イオン源温度 : 230 °C

キャリアガス : He(1.2ml/min)

注入量 : 2 μ l

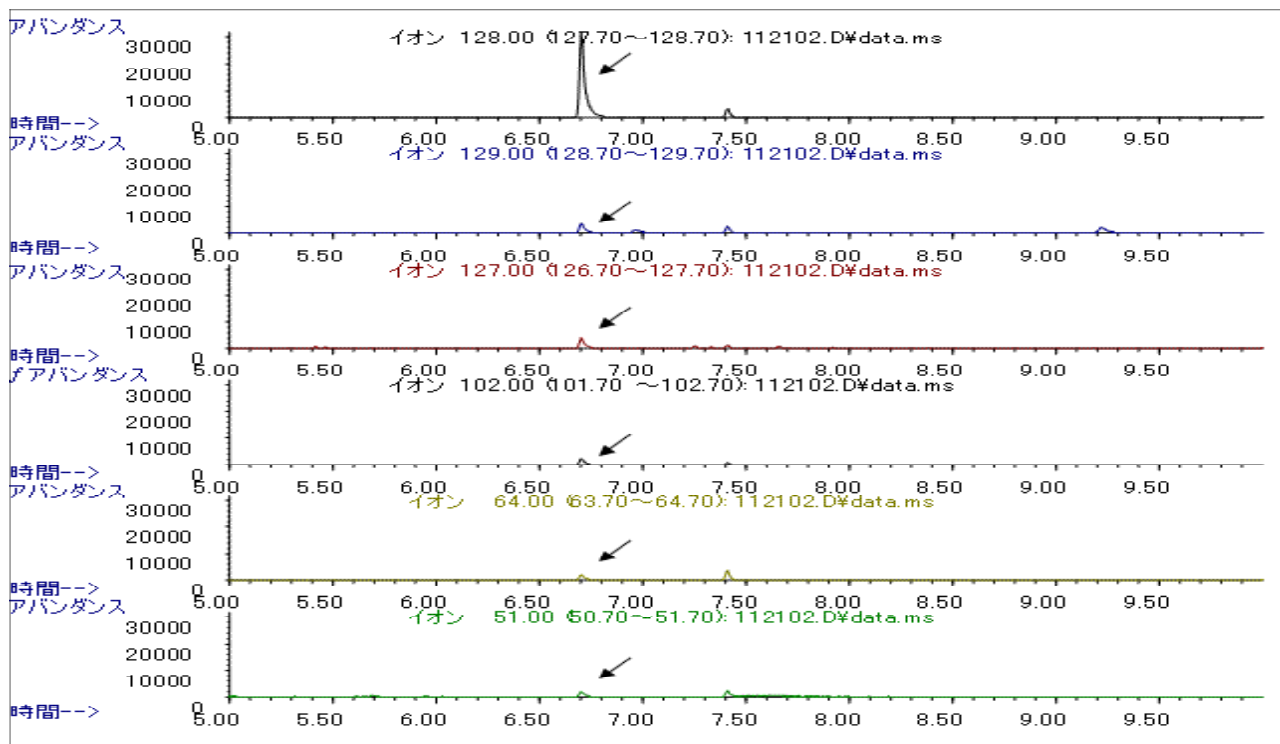


図3 苦情品のクロマトグラム

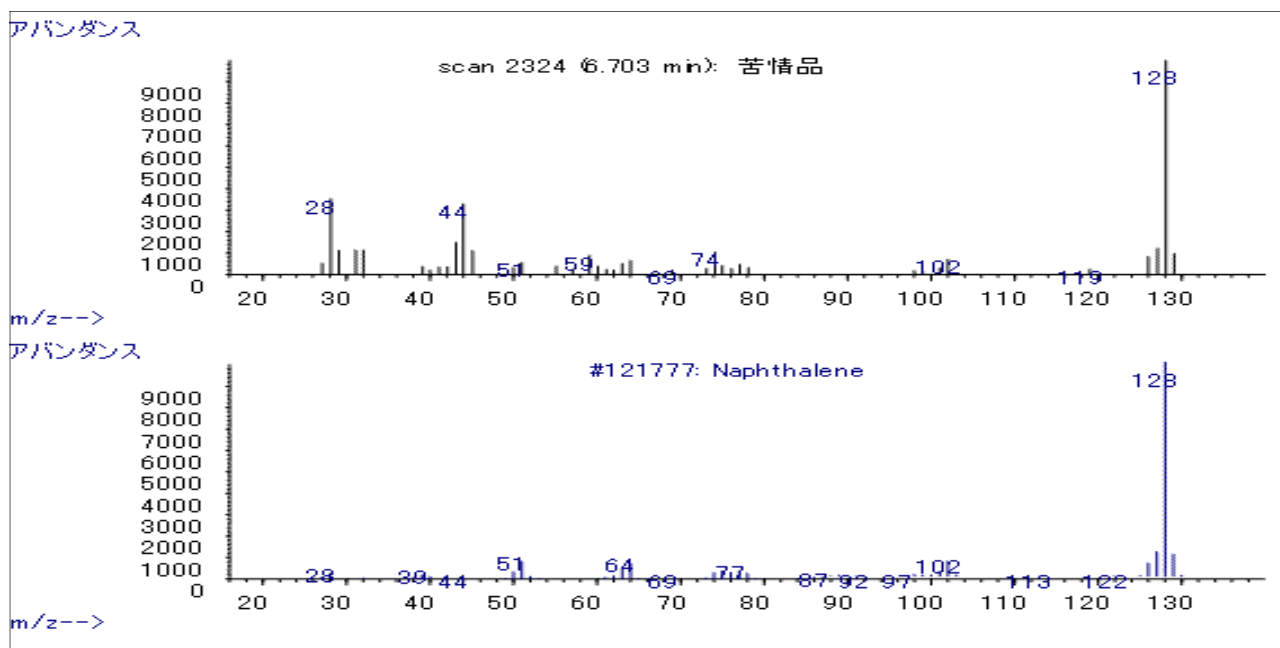


図4 苦情品とナフタレンのマススペクトル

【事例】 食品添加物の違反事例

浅見成志 小池裕子 森村京子* 柳澤智子**
茂木修一 茂木芳美 福田二三男 武井文字

はじめに

食品の品質低下防止および風味や外観の改善のため、食品添加物は、加工食品の製造等に使用されている。食品添加物は、食品衛生法に基づき添加できる食品の種類や使用濃度（最大残存量）が規定されている。また、食品添加物を使用した場合、原則として使用した全ての食品添加物を容器包装に表示する必要がある。以上のような規制が遵守されているかどうか確認するために食品添加物の検査が実施されている。平成15～17年度の3年間に当センターに検査依頼があった食品のうち、14検体（収去：12、試買：2）が食品衛生法に違反していたので、これらの事例について検査の概要を報告する。

調査方法

1 試料

平成15～17年度の3年間に当センターに検査依頼があった食品2,086検体（収去：1,845、試買：241）を対象とした。

2 検査方法

プロピレングリコール、ソルビン酸、亜硝酸根、二酸化硫黄及び亜硫酸塩類は食品衛生検査指針食品添加物編2003年度版に、過酸化ベンゾイルは平成16年5月13日付、食安基発第0513003号通知に準拠して検査を実施した。

調査結果

平成15～17年度の3年間に検査を実施した2,086検体（収去：1,845、試買：241）中14検

体（収去：12、試買：2）で食品衛生法に違反している食品が認められ、使用基準違反が13検体、表示違反が1検体であった。検査項目別では品質保持剤（プロピレングリコール）5検体、保存料（ソルビン酸）、発色剤（亜硝酸根）各3検体、漂白剤（二酸化硫黄及び亜硫酸塩類）2検体、小麦粉処理剤（過酸化ベンゾイル）1検体であった。

1 品質保持剤（プロピレングリコール）

1) 食品の種類

生めん4検体（ラーメン(2)、そば(1)、うどん(1))、その他の食品1検体（蒸しめん）。

2) 検査結果

プロピレングリコールの検査では、めん類の場合は水分含量を測定し、水分含量30%に換算して定量する。これは、生めん並びにぎょうざなどの皮類に関するプロピレングリコールの使用基準値は、製品中の水分含量が30%以上として設定されているためである。検査の結果、過量残存が疑われたため再検査を実施し、5回の測定を行った結果は表1のとおりであった。

表1 プロピレングリコールの違反事例

検査年月	食品の種類	プロピレングリコール換算含量の平均値(%)	変動係数(%)	使用量の最大限度(%)
平成15年10月	生めん(うどん)	2.3	1.8	2.0
平成16年7月	その他の食品(蒸し麺)	0.99	2.8	0.60
平成17年1月	生めん(ラーメン)	2.2	1.6	2.0
平成18年2月	生めん(ラーメン)	2.2	1.1	2.0
平成18年2月	生めん(そば)	2.1	0.9	2.0

使用基準違反であった生めんのプロピレングリコールは、どれも使用基準を10%前後過量に残存していた。なお、過量残存が認められたうどんは、プロピレングリコールの使用表示もされていなかった。

*現 がんセンター

**現 心臓血管センター

2 保存料（ソルビン酸）

1) 食品の種類

つくだ煮、干しすもも、しょう油漬各1検体。

2) 検査結果

検査の結果、過量残存および表示違反が疑われたため再検査を実施し、複数回の測定を行った結果は表2のとおりであった。なお、紫外分光光度型検出器で保存料を測定する場合は、安息香酸、デヒドロ酢酸との同時分析をすることから測定波長を230nmとしているが、再検査ではソルビン酸の極大波長である260nmで測定を行った。ソルビン酸の定量限界値は、0.01g/kgである。

表2 ソルビン酸の違反事例

検査年月	食品の種類	ソルビン酸含量の平均値*1 (g/kg)	変動係数 (%)	使用量の最大限度 (g/kg)
平成16年4月	つくだ煮(にしん)	1.1	2.9	1.0
平成16年7月	干しすもも(プルーン)	0.55	3.0	0.50
平成18年3月	しょう油漬(らっきょう)	0.1	1.9	1.0

*1：つくだ煮、干しすももはn=5、しょう油漬はn=3

しょう油漬（らっきょう）については、使用表示がなく、原材料のしょう油にもソルビン酸は使用できない。このことから保健福祉事務所の食品衛生監視員が立入り検査したところ、表示違反を確認した。

3 発色剤（亜硝酸根）

1) 食品の種類

すじこ2検体、食肉製品1検体。

2) 検査結果

食品中の亜硝酸ナトリウムは、ジアゾ化法による発色を測定する比色法により亜硝酸根として定量する。食品中には、微生物により硝酸塩が亜硝酸塩に還元されて分布している場合もあり、この場合、定量値は素材由来の亜硝酸塩と添加されたものとの合計値である。過量残存が疑われたため再検査を実施して、定量を行ったところ、違反となった食品の結果は表3のとおりであった。

すじこの2検体については、収去先が同一であり、亜硝酸根含量も近い値であったが、製造所在地は北海道と宮城県であった。また、どち

らも容器包装に発色剤の使用表示は認められなかった。

表3 亜硝酸根の違反事例

検査年月	食品の種類	亜硝酸根含量の平均値 (g/kg)	変動係数 (%)	使用量の最大限度 (g/kg)
平成15年7月	すじこ(しょう油漬)	0.0084	1.4	0.0050
平成15年7月	すじこ(しょう油漬)	0.0078	1.9	0.0050
平成17年8月	食肉製品(ウインナー)	0.113	3.0	0.070

4 漂白剤（二酸化硫黄及び亜硫酸塩類）

1) 食品の種類

かんぴょう1検体、煮豆1検体。

2) 検査結果

検査の結果、過量残存が疑われたため再検査を実施し、5回の測定を行った結果は表4のとおりであった。なお、亜硫酸塩類はアルカリ滴定法により二酸化硫黄として定量を行った。

表4 二酸化硫黄及び亜硫酸塩類の違反事例

検査年月	食品の種類	二酸化硫黄含量の平均値 (g/kg)	変動係数 (%)	使用量の最大限度 (g/kg)
平成15年5月	かんぴょう	5.6	1.6	5.0
平成17年6月	煮豆(うぐいす豆)	0.22	3.3	0.10

5 小麦粉処理剤（過酸化ベンゾイル）

1) 食品の種類

はるさめ1検体。

2) 検査に至る経緯等

平成16年6月、中国国内ではるさめに過酸化ベンゾイルが違法使用されている事実が判明したことから、本県で緊急に中国産はるさめ8検体について過酸化ベンゾイルの検査を行った。

過酸化ベンゾイルの検査法は、食品衛生検査指針食品添加物編2003年度版では、過酸化ベンゾイルを安息香酸に転換して測定する方法が採用されていたが、平成16年5月に厚生労働省より過酸化ベンゾイルそのものを高速液体クロマトグラフの紫外分光光度型検出器で測定する方法が通知された。よって、急遽この通知に基づき標準作業書を作成し、検査を実施した。

3) 検査結果

はるさめ8検体について検査を実施したところ、1検体から2.1mg/kg（検体数：5、変動係数

:8.0%) の過酸化ベンゾイルを検出した (定量限界値 : 0.2mg/kg) 。このため、フォトダイオードアレイ検出器を用いて、標準試料液と当該検体試料液の紫外吸収スペクトルを比較したところ、どちらも 235nm 付近に極大が見られ、両者が一致していた。過酸化ベンゾイルは希釈過酸化ベンゾイルとして、小麦粉のみ使用が認められている (使用量の最大限度 : 0.30g/kg) ため使用基準違反となった。

【事例】 健康食品中の医薬品成分検出事例

茂木修一 柳澤智子*

はじめに

近年、健康や美容への関心が高まり、個人輸入やインターネットによる通信販売の普及に伴って、様々な健康食品が市場に流通している。しかし、一部には医薬品成分が意図的に配合された製品が流通しており、これらの摂取による死亡例や重篤な健康被害が多数報告されている。本県では、このような健康被害を未然に防止し、また、拡大を防ぐため、健康食品中の医薬品成分の検査を行っている。

ここでは、平成 15 年度から 17 年度の検査結果について報告する。

方法

1 試料

平成 15 年度から 17 年度にかけて、薬務課から検査依頼のあった痩身用健康食品 79 検体、強壯用健康食品 15 検体を検査した。

2 検査項目

痩身用健康食品については、フェンフルラミン、N-ニトロソフェンフルラミン、シブトラミン、甲状腺ホルモン（3,5,3'-トリヨードチロニン（T3）、チロキシシン（T4））、センナ葉、マジンドール、フェノールフタレインの 7 項目を検査した。

強壯用健康食品については、シルデナフィル、ホモシルデナフィル、ヒドロキシホモシルデナフィル、バルデナフィル、タダラフィル、ホンデナフィルの 6 項目を検査した。

測定は GC/MS、LC/MS で行い、センナ葉については検鏡後、センノシドを TLC で確認した。

結果

1 検査結果の概要

検査結果の概要を表 1 に示した。平成 15 年度、16 年度に検査を実施した痩身用健康食品 39 検体から医薬品成分は検出されなかった。平成 17 年度に検査を実施した痩身用健康食品 40 検体中 1 検体、強壯用健康食品 15 検体中 3 検体から医薬品成分が検出された。

表 1 健康食品中の医薬品成分検査結果

検査項目	検査数		
	H15	H16	H17
フェンフルラミン	16	23	39
N-ニトロソフェンフルラミン	16	23	39
シブトラミン	16	23	40(1)
甲状腺ホルモン（T3、T4）	16	23	39
センナ葉	2	7	4
マジンドール			1(1)
フェノールフタレイン			1(1)
シルデナフィル			14(1)
ホモシルデナフィル			14
ヒドロキシホモシルデナフィル			15(2)
バルデナフィル			14
タダラフィル			14
ホンデナフィル			14
合計	66	99	248(6)

()は検出数

2 検出事例

1) 平成 17 年 5 月、県内において、携帯オーグションで購入した「天天素 清脂こう囊」の服用が疑われる健康被害事例が発生した。本製品を検査した結果、1 カプセルあたりシブトラミンを 7.1mg、マジンドールを 1.3mg、フェノールフタレインを 115mg 検出した。県内での本製品による健康被害事例は 5 件であった。

2) 無承認無許可医薬品等買上調査の一環とし

*現 心臓血管センター

て、平成 17 年 10 月にビデオショップから購入した強壯用健康食品「A' in HERO」について、国が実施しているインターネット広告監視において、同製品がヒドロキシホモシルデナフィル含有を標榜して販売されているとの情報提供があった。検査した結果、ヒドロキシホモシルデナフィルを検出した。

3) 平成 17 年 12 月、インターネット通信販売で購入した製品を検査した結果、「Hustle Punch」からシルデナフィル、「BOY-JOY（勃薬）」からヒドロキシホモシルデナフィルを検出した。

【事例】農作物のアグリマイシン残留調査について

小澤 茂 橋詰真知子 須藤和久* 加藤哲史 茂木修一

すももへの抗生物質農薬の誤使用を発端として、高速液体クロマトグラフ質量分析装置を用いたオキシテトラサイクリン及びストレプトマイシンの分析法を考案し、8 農作物についてこれらの残留実態調査を行った。また、農薬使用基準に基づいて農薬散布したすももについて残留分析を行ったところいずれも定量限界未満であった。

Key words : アグリマイシン オキシテトラサイクリン ストレプトマイシン 抗生物質農薬 すもも 高速液体クロマトグラフ質量分析装置

はじめに

アグリマイシン-100 は、オキシテトラサイクリン 1.5%、ストレプトマイシン硫酸塩 18.8%の混合物¹⁾で、すもも、りんご、キャベツなど 18 作物に適用のある殺菌剤である。平成 16 年夏、本県において「病害虫防除暦」の誤記載を発端としてすももに使用倍率を超過してアグリマイシンを使用したことが判明し、生産者が出荷を自粛する事案があった。当時、これらの抗生物質農薬について残留基準値は設定されておらず、食品一般の成分規格に「抗生物質を含有してはならない」とされていることから、微量でも検出されれば食品衛生法違反となる状況であった。本県ではそれまで抗生物質農薬を検査対象としたことがなく残留実態が全く不明であった。このため、農作物に残留するオキシテトラサイクリンとストレプトマイシンを調査し実態把握に努めることとした。また、農薬取締法を遵守してすももにアグリマイシンを使用すれば、出荷時には残留していないことを確認することとした。

オキシテトラサイクリン、ストレプトマイシンとも残留農薬としての公定試験法はなく、農作物を対象にした理化学試験法に言及した文献も見当たらなかった。しかし、動物用医薬品の成分としての試験法が、オキシテトラサイクリンについて食品衛生法に定められ、ストレプトマイシンについては堀江ら²⁾が報告している

(これらは「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」に採用されたので、以下公定法と呼ぶ)。これらを基に高速液体クロマトグラフ質量分析装置(以下 LC/MS)を用いた分析法を検討した。

事案の経緯

本県の地域機関監修の「平成 16 年度すもも(プラム)病害虫防除暦」(病害虫の防除に関して、使用する農薬名、使用方法等を具体的に解説した資料)の中に、農薬の使用倍率についての誤記載があった。誤記載の内容は、アグリマイシン-100 の使用倍率を正しくは 1,500 倍とすべきところを、誤って 1,000 倍としたものであった。これにより生産者が使用倍率を超過して農薬を使用してしまった。JA の記帳確認によって、アグリマイシン-100 の誤使用が判明し、当該生産者は出荷自粛を行った。

農薬取締法に定められているアグリマイシン-100 の使用基準では、収穫の 21 日前まで、希釈倍率 1,500 倍で 3 回まで使用可能である。本事案では、全て収穫 31 日前までに 1 回使用したもので使用時期および使用回数については使用基準が遵守されていた。

県は、誤使用されたすもも 5 検体について、民間分析機関に依頼し残留農薬分析を行った。その結果、5 検体全てで、アグリマイシン-100 の農薬成分であるオキシテトラサイクリン及びストレプトマイシンは検出されなかった。この結果を受け、生産者は出荷・直売を再開した。

* 現 衛生環境研究所

実験方法

1 試料及び試薬

1) 試料

食品衛生法に基づく収去検査及び群馬県農薬適正使用条例に基づく生産段階農産物検査の試験品のうち、アグリマイシン-100 の農薬適用がある、はくさい、レタス、りんご、うめ、ばれいしょ、もも、キャベツ及びびすももを用いた。

2) 標準液

オキシテトラサイクリン 10.0mg (力価) に相当する塩酸オキシテトラサイクリン標準品を水に溶解して 100mL としオキシテトラサイクリン標準原液 (100 μ g/mL) とした。ストレプトマイシン 10.0mg (力価) に相当する硫酸ストレプトマイシン標準品を水に溶解して 100mL としストレプトマイシン標準原液 (100 μ g/mL) とした。これらをアセトニトリル及び 5mmol/L ヘプタフルオロ酪酸溶液の混液 (2 : 8) で適宜希釈し標準液とした。

3) スチレンジビニルベンゼン共重合体ミニカラム

ウォーターズ Sep-Pak Plus PS2。予めメタノール 10mL、水 10mL 及び飽和エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム溶液 5mL を順次注入し活性化した。

その他試薬類はストレプトマイシン及びオキシテトラサイクリンの公定法に従った。

2 装置

1) 固相抽出装置

ウォーターズ Sep-Pak コンセントレーター

2) 高速液体クロマトグラフ

アジレント 1100 シリーズ

3) 質量分析装置

アプライドバイオシステムズ API2000

4) LC/MS 測定条件

カラム : ウォーターズ Xterra MS-C18

150mm \times 2.1mm 5 μ m

移動相 : アセトニトリル及び 5mmol/L ヘプタフルオロ酪酸溶液の混液 (2 : 8)
0.25mL/分

イオン化 : ESI ポジティブ

モニタリングイオン (Q1/Q3) : 582/263,

582/407, 461/426, 461/201

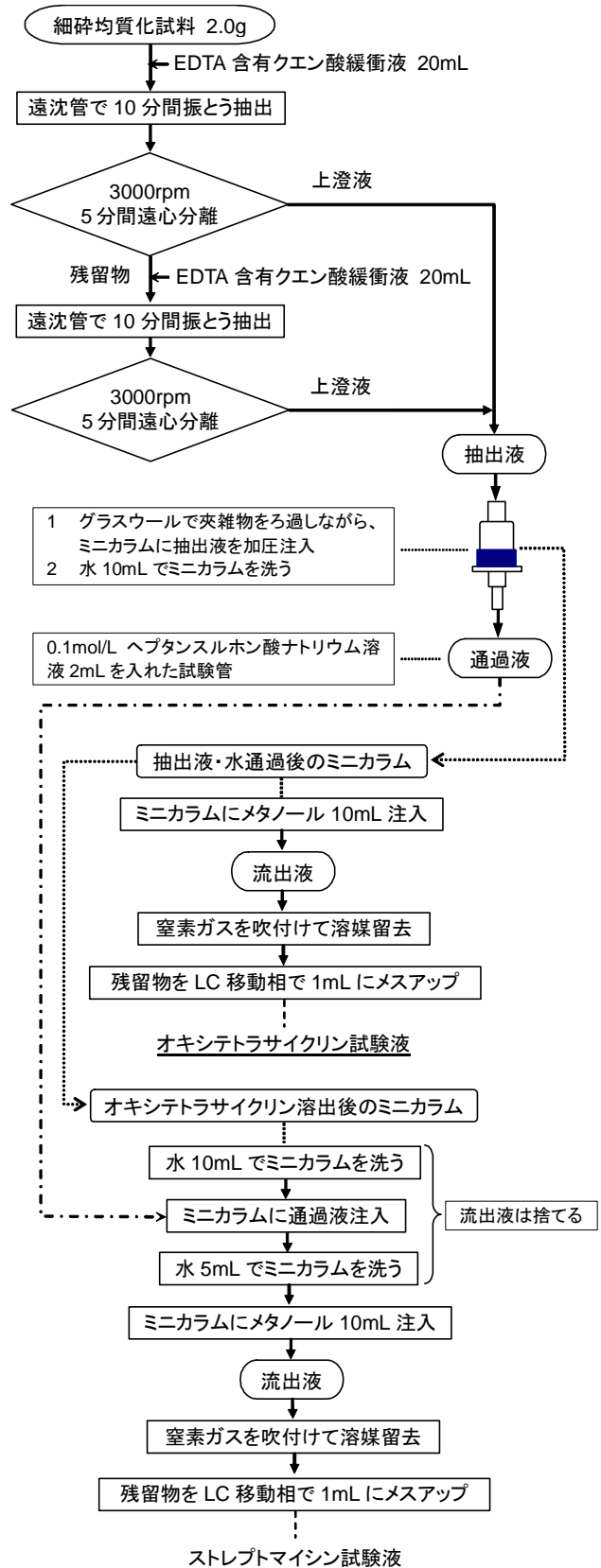


図 1 試験溶液調製方法

3 試験溶液の調製

均質化した試料 2.0g を遠沈管に秤取し、EDTA 含有クエン酸緩衝液 20mL を加えて 10

分間振とう後、3,000rpm で 5 分間遠心分離して上澄液を採った。残留物は、再度 EDTA 含有クエン酸緩衝液 20mL を加えて同様に操作し上澄液を得た。上澄液を合わせ抽出液とした。

抽出液をガラスウールでろ過しながらミニカラムに加圧注入した後、水 10mL を注入し、通過液を 0.1mol/L ヘプタンスルホン酸ナトリウム溶液 2mL を入れた試験管に採った。ミニカラムにメタノール 10mL を注入して流出液を採り、メタノールを留去した後、残留物を移動相 1.0mL に溶かしオキシテトラサイクリン試験溶液とした。

オキシテトラサイクリン溶出後のミニカラムに水 10mL、試験管に採った通過液及び水 5mL を順次注入し流出液は捨てた。続いてメタノール 10mL を注入して流出液を採り、メタノールを留去した後、残留物を移動相 1.0mL に溶かしストレプトマイシン試験溶液とした。

結果及び考察

1 LC/MS 測定条件の検討

ストレプトマイシン公定法の ODS カラムとヘプタフルオロ酪酸-アセトニトリル移動相の組合せでオキシテトラサイクリンも分離できた。しかし、この移動相ではオキシテトラサイクリン公定法の蛍光検出ができないのでオキシテトラサイクリンも MS で測定することとした。

ストレプトマイシン、オキシテトラサイクリンとも ESI ポジティブ・モードでプロトン付加イオンが観測され、最適化を行ったところ、ストレプトマイシンは親イオン 582、子イオン 263 の組合せが、オキシテトラサイクリンは

461/426 がそれぞれ良好であったので、これらを定量用とした。また、確認用として、ストレプトマイシンは 582/407 を、オキシテトラサイクリンは 461/201 をそれぞれモニターすることとした。定量用イオンによる標準液のイオンクロマトグラムを図 2 に示した。試料量 2g、試験液注入量 5 μ L としたとき、定量限界は 0.01ppm であった。

2 精製方法の検討

アグリマイシン-100 はストレプトマイシンとオキシテトラサイクリンの混合剤なので、これらが同時に分析できる試料調製法が望ましい。ストレプトマイシン公定法のイオンペア剤と逆相系ミニカラムの組合せによる精製の 1 度目のミニカラム通過の際にオキシテトラサイクリンが保持される（ストレプトマイシンは通過）ことから、このときにオキシテトラサイクリンをメタノールで回収し、以降はストレプトマイシン公定法どおりに処理することとした。

3 抽出溶媒の検討

試料からストレプトマイシンとオキシテトラサイクリンを抽出する方法として、以下の 4 法について比較した。

- ① 試料のみ均質化→水抽出
- ② 試料のみ均質化→EDTA 含有クエン酸緩衝液抽出（オキシテトラサイクリン公定法）
- ③ 試料のみ均質化→1%メタリン酸抽出（ストレプトマイシン公定法）
- ④ 試料に対し 5w/w% のりん酸を添加し均質化→水抽出

レタスを除く試料にストレプトマイシン及びオキシテトラサイクリンを各 0.1 μ g/g となるように添加し、回収率を求めた結果を図 3、4 に示した（1%メタリン酸抽出はうめ、ばれいしよ、もも、キャベツ、すもものみで実施）。水では、うめを除くとオキシテトラサイクリン、ストレプトマイシンとも極めて回収率が悪く、特にストレプトマイシンはほとんど回収されなかった。残る 3 法は、オキシテトラサイクリンは 1%メタリン酸が他の 2 法に比べて若干回収率が高かったが、ストレプトマイシンは EDTA 含有クエン酸緩衝液を用いたとき全供試農作物

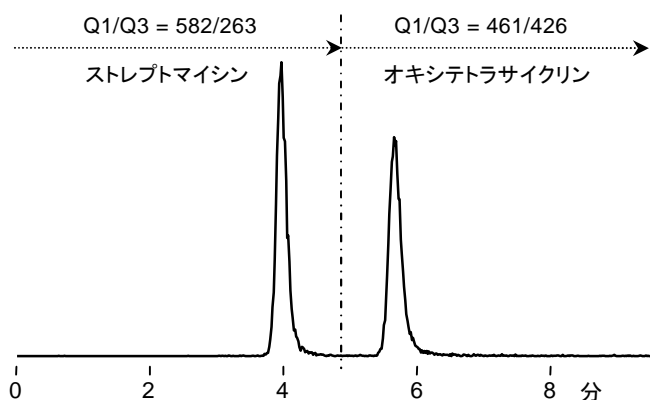


図 2 標準液(0.5 μ g/mL)のクロマトグラム

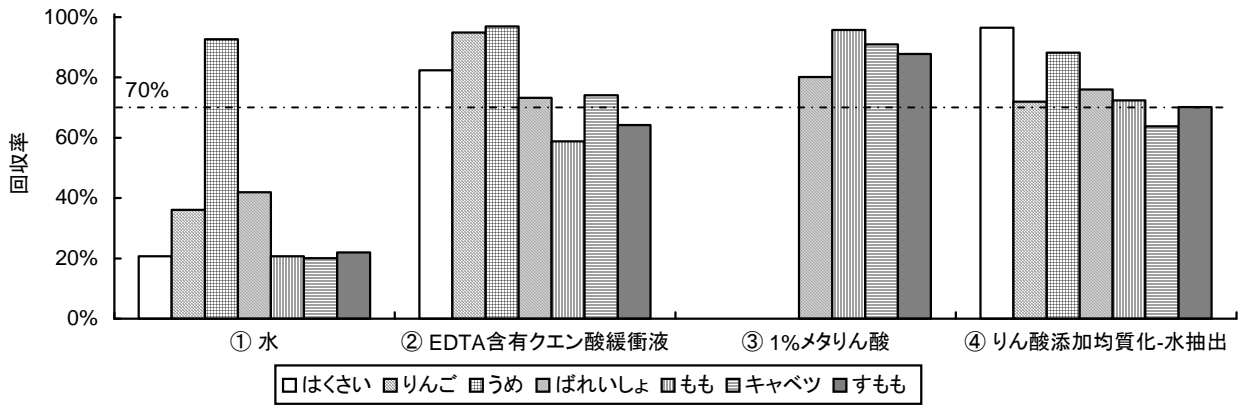


図3 オキシテトラサイクリン回収率に対する抽出方法の影響

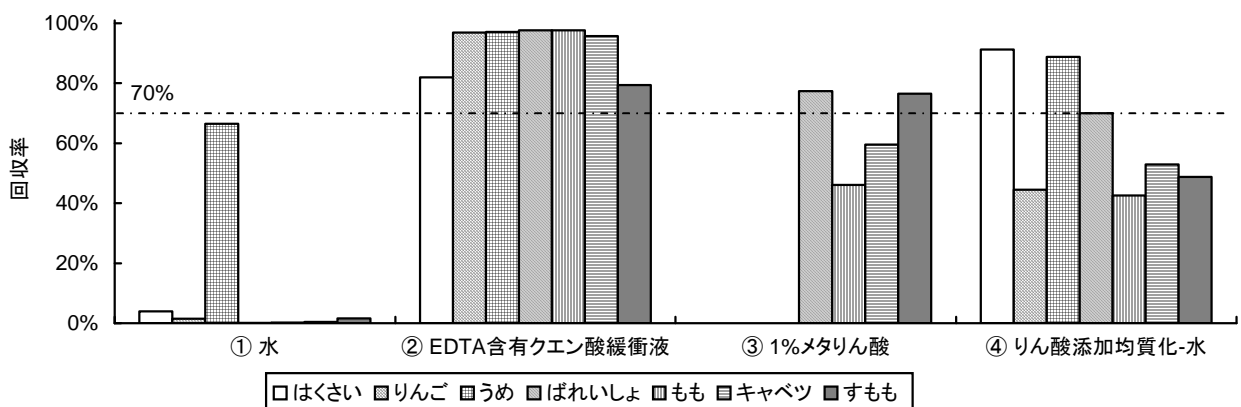


図4 ストレプトマイシン回収率に対する抽出方法の影響

で 70%以上回収され、他の抽出法より良好であった。

アグリマイシン-100 はストレプトマイシンが主剤なので、ストレプトマイシンの回収率を重視し、EDTA 含有クエン酸緩衝液による抽出を選択した。図 5 にすももの試料及び添加回収試験の試験液のクロマトグラムを示した。

4 実態調査結果

8 農作物計 82 検体について残留調査を実施した。オキシテトラサイクリン、ストレプトマイシンとも植物組織内に浸透移行する性質があり³⁾、表面に付着しただけの場合よりも残留しやすいと考えられたが、表 1 に示したとおり、すべての検体でいずれも定量限界未満であった。

5 農薬散布実験

平成 17 年春から夏にかけて、農業技術センターにて、農薬使用基準に基づいて農薬散布を行ったすももを育種し、出荷時に相当する時期

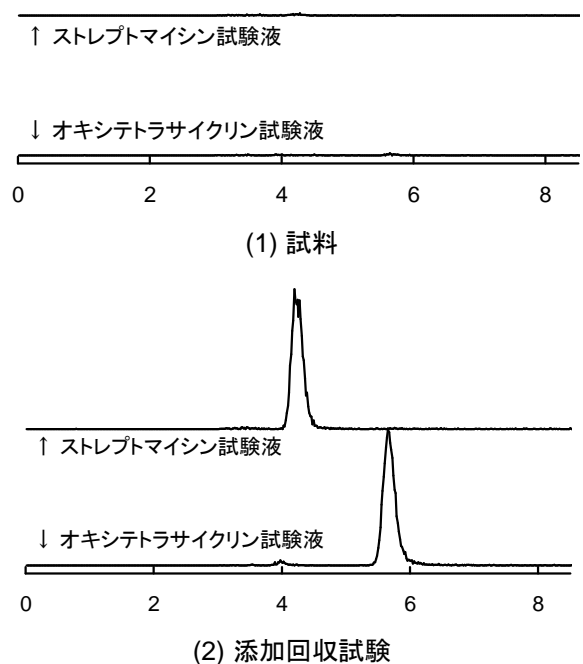


図 5 すもも試験液のクロマトグラム

表1 残留調査結果表

作物名	検体数	(本県産)	ストレプトマイシン	残留基準値	オキシテトラサイクリン	残留基準値
はくさい	10	(10)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.01
レタス	8	(8)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.05
りんご	20	(13)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.05
うめ	11	(11)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.05
ばれいしょ	8	(0)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.03
もも	5	(1)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.05
キャベツ	10	(10)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.05
すもも	10	(10)	いずれも定量限界未満	0.05	いずれも定量限界未満	0.05
計	82	(63)	定量限界:0.01ppm		定量限界:0.01ppm	

注) ストレプトマイシンの残留基準値はジヒドロストレプトマイシンおよびストレプトマイシンの和

表2 農薬使用履歴

使用日	農薬名	希釈倍率	主成分
3月10日	石灰硫黄合剤	7	五硫化カルシウム(CaS ₅)
4月22日	アドマイヤー水和剤	2,000	イミダクロプリド
4月22日	ロブラール水和剤	1,000	イプロジオン
5月16日	シアノホス水和剤	1,000	シアノホス(CYAP)
5月16日	アグリマイシン-100	1,500	オキシテトラサイクリン、ストレプトマイシン
6月1日	ダイアジノン水和剤	1,000	ダイアジノン
6月1日	バイコラール水和剤	1,000	ピテルタノール
6月21日	アグリマイシン-100	1,500	オキシテトラサイクリン、ストレプトマイシン
6月25日	ダーズバン水和剤	1,000	クロルピリホス
6月25日	ベルコート水和剤	1,000	イミノクタジンアルベシル酸塩
7月27日	アグリマイシン-100	1,500	オキシテトラサイクリン、ストレプトマイシン

収穫日 : 8月17日(最終農薬散布後21日) 検査日 : 8月18日

表3 残留農薬検査結果

検査項目	結果 [ppm]	残留基準値	検査方法
オキシテトラサイクリン	定量限界(0.01)未満	0.05	図1
ストレプトマイシン	定量限界(0.01)未満	0.05	
イプロジオン	定量限界(0.05)未満	10	超臨界流体抽出-GCMS
クロルピリホス	0.01	1.0	
シアノホス	定量限界(0.01)未満	—	
ダイアジノン	定量限界(0.01)未満	—	
ピテルタノール	0.06	1.0	

の残留農薬を当センターで測定した。表2に示したように、アグリマイシン-100は、使用基準の上限の3回使用し、最後の散布は収穫前21日前とした。

結果は表3に示した。オキシテトラサイクリンとストレプトマイシンはいずれも定量限界未

満であり、農薬使用基準を遵守すればこれらの項目について食品衛生法に違反しないことが確認された。

他の農薬については、クロルピリホスとピテルタノールが検出されたが、残留基準に比べ微量であった。残留実態調査に用いたすももから

は、ビテルタノールは検出されなかったが、クロルピリホスは 10 検体中 1 検体から 0.02ppm 検出された。

まとめ

- 1) 動物用医薬品の成分としてのストレプトマイシン等公定法にオキシテトラサイクリン等公定法を組み合わせ、アグリマイシン-100 の成分であるオキシテトラサイクリンとストレプトマイシンの農作物中における残留分析法を検討し、良好に測定することができた。
- 2) 群馬県内で入手した農作物 8 種計 82 検体についてオキシテトラサイクリンとストレプトマイシンの残留調査を行ったところ、いずれも定量限界未満であった。
- 3) 農薬取締法に定められている農薬使用基準に基づいて農薬散布したすももについてオキシテトラサイクリンとストレプトマイシンの残留分析を行ったところ両項目とも定量限界未満であった。農薬使用基準を遵守したすももは食品衛生法に違反しないことが確認された。

文献

- 1) JA 全農 肥料農薬部 農薬技術普及課編：クミアイ農薬総覧 2003、551、平成 14 年 12 月
- 2) 堀江正一、吉田栄充、菊池好則、中澤裕之：LC/MS による食肉中のストレプトマイシン及びジヒドロストレプトマイシンの定量、食品衛生学雑誌、42 (6)、374～378、2001.
- 3) 農薬ハンドブック 1998 年版編集委員会編：農薬ハンドブック 1998 年版、339～341、(社)日本植物防疫協会、1998

【調査研究】 甘味料 3 項目の一斉前処理法の検討

小池裕子 森村京子* 武井文子

指定添加物である合成甘味料 3 項目の分析法(公定法)は、前処理と測定条件がすべて異なる。しかし、アセスルファムカリウムの公定法を用いることによりサッカリンナトリウムも測定可能であることは知られている。また、この抽出法における透析条件はアスパルテームにも適用されており、精製過程でのカートリッジカラムで保持されない通過液を用いることによりアスパルテームの測定が可能であることがわかった。そこで、アセスルファムカリウム公定法の前処理を改良しアスパルテーム及びサッカリンナトリウムを測定し各公定法との測定値の比較を行った。その結果、アセスルファムカリウム、サッカリンナトリウム及びアスパルテームの測定試料液を同時に調製できることが確認され、これにより試験検査の迅速化が図られた。

Key words : 合成甘味料、アセスルファムカリウム、サッカリンナトリウム、アスパルテーム

はじめに

平成 12 年厚生省令第 93 号によりアセスルファムカリウムが食品添加物(甘味料)として指定され、また、平成 13 年 12 月 28 日食基発第 58 号通知¹⁾によりアセスルファムカリウムの分析法(公定法)が示された。この分析法では、食品から抽出する際の透析条件は、アスパルテームの公定法と同一であるものの、精製法及び高速液体クロマトグラフによる測定条件が異なる。また、サッカリンナトリウムの公定法による透析方法、高速液体クロマトグラフの測定条件は異なるが、衛生試験法・注解²⁾によるとアセスルファムカリウムの測定試料液でサッカリンナトリウムも測定可能とされていることから、これら 3 項目について同時に測定試料液を調製する方法について検討した。

試験方法

1 測定試料

1) サッカリンナトリウム測定試料：保健福祉事務所等から検査依頼され、サッカリンナトリウムを検出した試験品 8 検体及びサッカリンナ

トリウムが検出されない試験品にサッカリンナトリウムを 1.0g/kg になるように添加したもの
2) アスパルテーム測定試料：保健福祉事務所等から検査依頼された試験品 35 検体及びアスパルテームが検出されない試験品にアスパルテームを 0.50g/kg になるよう添加したもの

2 試料液の調製法

1) サッカリンナトリウム測定試料液の調製

サッカリンナトリウムの公定法(以下 SA 公定法という)及びアセスルファムカリウム公定法(以下 AK 公定法という)により測定試料液を調製した。(図 1 及び図 2)

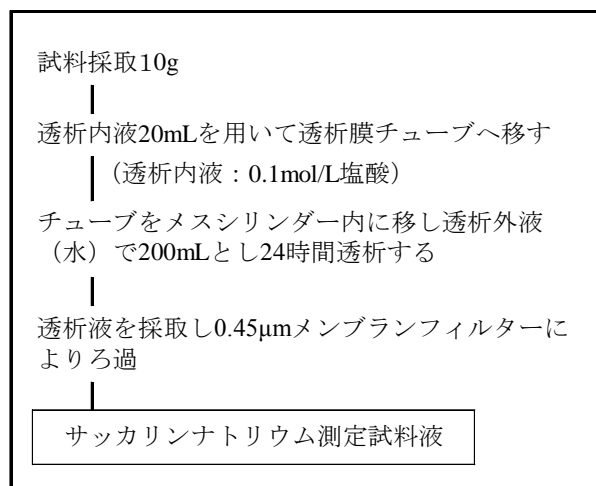


図 1 SA 公定法 試料液の調製

* 現 がんセンター

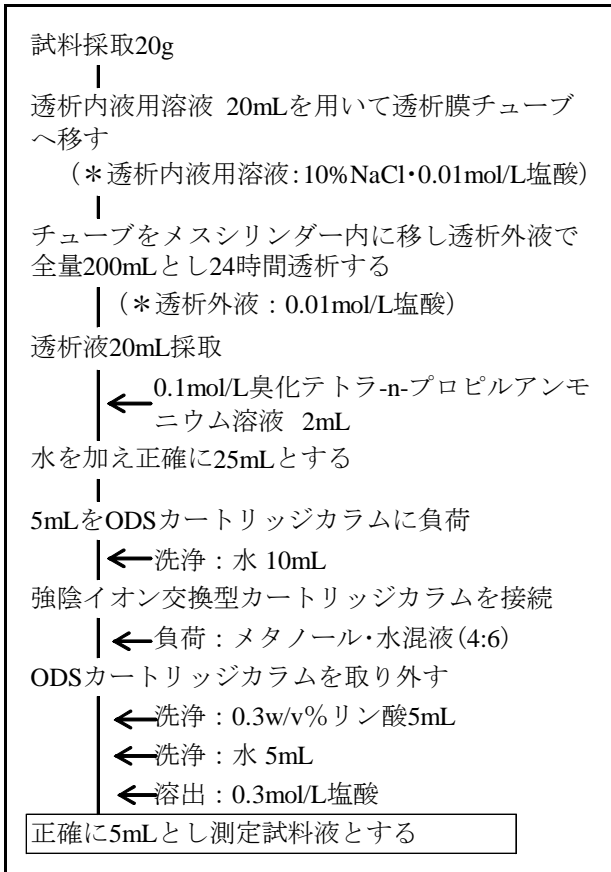


図2 AK 公定法 試料液の調製

2) アスパルテーム測定試料液の調製

アスパルテーム公定法(以下 APM 公定法という)及び AK 公定法でアスパルテームの測定試料液を調製した。(図3、図2)

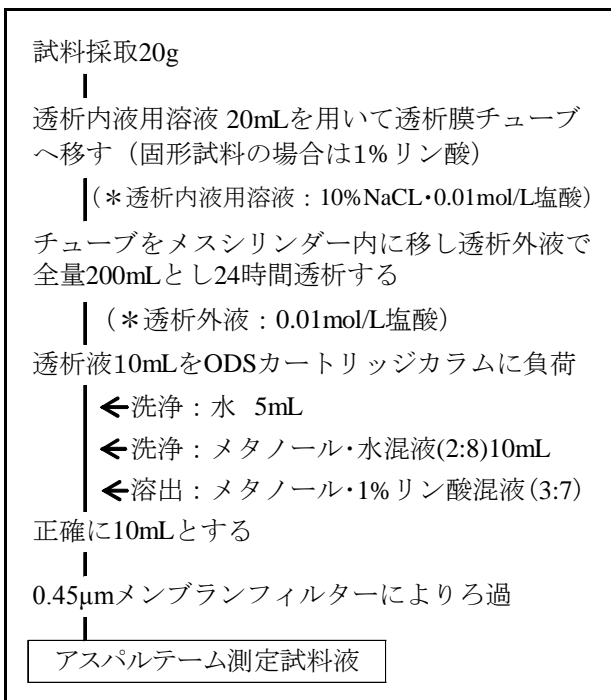


図3 APM 公定法 試料液の調製

また、アスパルテームが強陰イオン交換型カ

ートリッジカラムに保持されないことを考慮し、負荷する際のメタノール・水混液(4:6)及び洗浄に使用する 0.3w/v%リン酸についても測定試料液とした。

3 分析装置及び分析条件

1) サッカリンナトリウム(SA 公定法)

- (1) 分析装置: 日立製 HPLC D-7000
- (2) カラム: TOSOH TSK-GEL OCTYL-80Ts (4.6mm×150mm)
- (3) 移動相: 5mmol/LCTA 含有 10mmol/L リン酸緩衝液(pH2.5)・CH₃CN 混液(4:3)
- (4) 流速: 1.0mL/分
- (5) 検出波長: 230nm
- (6) 試料注入量: 20μL

2) サッカリンナトリウム(AK 公定法)

- (1) 分析装置: 日立製 HPLC D-7000
- (2) カラム: COSMOSIL PACKED COLUMN 5NH2-MS (4.6mm×250mm)
- (3) 移動相: CH₃CN・1vol%リン酸混液(6:4)
- (4) 流速: 1.0mL/分
- (5) 検出波長: 230nm
- (6) 試料注入量: 10μL

3) アスパルテーム(APM 公定法)

- (1) 分析装置: 日立製 HPLC D-7000
- (2) カラム: Inertsil ODS-2 (4.6mm×150mm)
- (3) 移動相: CH₃OH・0.02mol/L リン酸塩緩衝液(pH4.0)混液(1:3)
- (4) 流速: 1.0mL/分
- (5) 検出波長: 210nm
- (6) 試料注入量: 10μL

結果及び考察

1 サッカリンナトリウムの測定結果

サッカリンナトリウムの測定結果を表1に示した。AK 公定法で行った測定結果は SA 公定法で測定結果とのほぼ同等であった。なお、サッカリンナトリウムはアセスルファムカリウムと同一条件の HPLC で測定可能であった。

また、サッカリンナトリウムが検出されなかった試験品(固形食品: つくだ煮)にサッカリンナトリウムを 1.0g/kg になるよう添加し、SA

公定法との測定結果を比較したところ、SA 公定法による回収率は 84.7%、AK 公定法による回収率は 102.1%であった。また、試験品を用いずに水で行った添加回収試験では、SA 公定法による回収率は 96.3%、AK 公定法による回収率は 98.1%でほぼ同等であり、試験品により、若干の回収率の差がみられた。

表 1 サッカリンナトリウム測定結果(試験品)

試験品	公定法	ASK法
A	1.044 (g/Kg)	1.061 (g/Kg)
B	0.306	0.301
C	0.200	0.193
D	0.322	0.300
E	0.259	0.266
F	1.052	1.099
G	1.372	1.379
H	0.520	0.513

2 アスパルテームの測定結果

AK 公定法による測定試料液中にはアスパルテームを検出しなかった。しかし、陰イオン交換型カートリッジカラムに負荷する際のメタノール・水混液(4:6)及び洗浄に使用する0.3w/v%リン酸を測定したところ、メタノール・水混液中にアスパルテームを検出したため、図4のとおりAK公定法を改良し(以下AK改良法という)、APM公定法との比較試験を行った。

HPLCによる測定はAK公定法の条件下では、アスパルテームのRtが早く夾雑ピークと重なり適正な分析に支障をきたすため、AK改良法で作製した試料液についてもAPM公定法に従って行った。

アスパルテームを検出した試験品(10検体)の測定結果を表2に示した。その他APM公定法によりアスパルテームを検出しなかった試験品ではAK改良法においてもすべてアスパルテームを検出しなかった。(25検体)

また、アスパルテームが検出されなかった試験品(固形食品：酢漬)にアスパルテームを0.50g/kgになるよう添加し、APM公定法との

測定結果を比較したところ、APM公定法による回収率は79.9%、AK改良法では回収率93.4%であり、公定法で実施した場合より高い回収率が得られた。

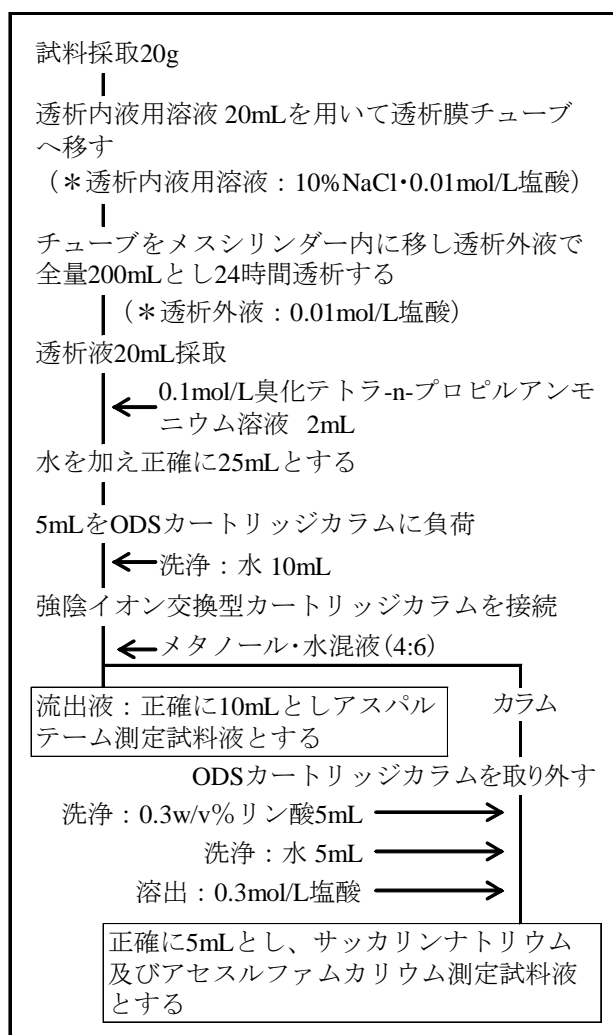


図4 AK改良法による試料液の調製

表2 アスパルテーム測定結果(試験品)

試験品	公定法	ASK改良法
I	1.464 (g/Kg)	1.564 (g/Kg)
J	0.036	0.061
K	0.178	0.193
L	3.163	3.247
M	0.072	0.090
N	0.131	0.148
O	0.062	0.071
P	0.811	0.923
Q	0.113	0.115
R	0.032	0.047

その他、それぞれの検査法単独で実施した添加回収試験では、APM 公定法による回収率は70%から80%であったのに対し、AK 改良法による回収率は90%前後であり、全体的にAK 改良法による試験法の方が高い回収率が得られた。

AK 改良法によるアスパルテーム測定試験品の検査結果が全体的に APM 公定法より高めとなっているが、これは回収率の差によるものと推測された。

まとめ

アセスルファムカリウム公定法を改良した今回の方法で、合成甘味料3項目の測定試料液が同時に得られ、時間及びコストの削減ができ、サッカリンナトリウム、アスパルテームのスクリーニング法として有用であると思われた。

今後は、HPLC による測定条件の検討等を行い、より効率的な検査の実施を目指したい。

文献

- 1) 平成13年12月28日食基発第58号厚生労働省医薬局食品保健部基準課長発 食品中のアセスルファムカリウム分析法について
- 2) 日本薬学会編：衛生試験法・注解 2005、343-345、金原出版株式会社、東京、2005

【調査研究】 農産物の残留農薬除去試験結果について

橋詰真知子 加藤哲史 須藤和久* 小澤 茂

農産物の残留農薬の安全性に関する消費者の関心は高く、群馬県が実施した「食品の安全に関する群馬県民の考え方アンケート調査」の回答の中に調理と農薬の残留についての意見が多く寄せられた。そこで食品安全検査センターの見学者へのアンケートをもとに調理等の条件を設定し、農薬を付着させた農産物の残留農薬除去試験を実施した。

Key words : クロルピリホス シペルメトリン フェニトロチオン フェンバレレート プロチオホス ジメトエート アセフェート 調理

はじめに

食品安全検査センターでは、平成 16 年度は、325 検体、17,388 項目の食品中残留農薬検査を実施し、53 検体（16%）から 71 項目（0.4%）の農薬を検出したが、食品衛生法の規格基準（残留農薬基準）を超えたものはなかった。また、厚生労働省がまとめた国民栄養調査を基礎としたマーケットバスケット調査方式による一日摂取量の調査結果によると、推定される摂取量の許容一日摂取量（ADI）比は、平成 13 年度 0.19~31.04%、平成 14 年度 0.04~1.69%、平成 15 年度 0.08~27.31%¹⁾であり、いずれも ADI を大きく下回っていることから、これら食品中に残留する農薬の摂取は、現状では安全上問題はないとされている。

しかし、残留農薬は一般に食の不安要因であり、当センターが設置され、残留農薬検査が大幅に強化される根拠となった。

平成 16 年に県が実施した「食品の安全に関する群馬県民の考え方アンケート調査」でも、県民の 77.9%（第 4 位）が関心を示し、調理と農薬残留との関連についての意見や疑問などが目立った。

野菜や果実に残留する農薬の洗浄や調理による消長については、すでに多くの検査機関から報告されているが、農薬の性質による違いや、モデル実験で現実の農薬付着状態を再現することが困難等の要因があり、調査結果も様々であ

る。このため日々の検査による実態把握が食の安全にとって最重要であるが、県民の関心に答えるため、食品安全検査センターの見学者に実施したアンケート結果を参考にして、日常実施している洗浄法や、加熱法等の調理による残留農薬除去試験を実施した。

調査方法

1 試料及び調査対象農薬

試料は、農業技術センターの協力により本調査用として収穫した、トマト、ほうれんそう及びびりんごを用いた。

調査対象農薬は、表 1 に示したクロルピリホス、シペルメトリン、フェニトロチオン、フェンバレレート、プロチオホス、ジメトエート、アセフェートの 7 種類とした。これらの市販品を 200~1000 倍となるように水で希釈混合し、展着剤を添加して混合農薬溶液を調製した。

混合農薬溶液に浸漬した農産物を用いて洗浄や加熱等の調理行為を行い、残留農薬の減少率

表 1 調査対象農薬

農薬名 (有効成分)	製品名	有効成分 濃度 (%)	希釈倍率 (検査時)
クロルピリホス	ダズバン水和剤	25	1000
シペルメトリン	アグロスリン乳剤	6	200
フェニトロチオン	スミチオン乳剤	50	1000
フェンバレレート	ハクサップ水和剤	10	200
プロチオホス	トクチオン乳剤	45	1000
ジメトエート	ジメトエート乳剤	43	1000
アセフェート	オルトラン水和剤	50	1000
展着剤	ベタリン-A	1~2mL/10L	

* 現 衛生環境研究所

を調査した。

2 農薬付加試料の調製方法

1) トマト

混合農薬溶液中にトマトを1個ずつ浸漬し、1晩(約18時間)自然乾燥させて試料とした。これを流水中(水道水)で約5秒間手洗いし、自然乾燥させたものを調理後試料とした。(各10試行実施)

2) ほうれんそう

混合農薬溶液中に1株ずつ浸漬し、1晩(約18時間)乾燥させて試料とした。これを約200g採り、沸騰水4Lに入れ2分間湯煎した。湯煎後、約10秒間流水に晒し、充分水切りしたものを調理後試料とした。(各5試行実施)

3) りんご

混合農薬溶液中に1個ずつ浸漬し、1晩(約18時間)乾燥させて試料とした。りんごの果皮を除き調理後試料とした。果肉と果皮が接触しないように皮むきには回転ピーラーを使用した。(各6試行実施)

3 農薬測定方法

クロルピリホス、シペルメトリン、フェニトロチオン、フェンバレレート、プロチオホス、ジメトエートは、超臨界流体抽出後、ガスクロマトグラフ質量分析装置で測定し²⁾、アセフェートは、アセトニトリル抽出後、高速液体クロマトグラフ質量分析装置で測定した。

調査結果

1 アンケート調査結果

除去試験の条件設定の基礎資料とするため、食品安全検査センター見学者に対し、トマト、りんごの洗浄方法及びほうれんそうの調理方法についてアンケート調査を実施した。123人分の回答が得られ、回答者は20~80歳代の男性37人、女性83人で、男女比は3対7であった。図1に示したように60歳代の女性が最も多く、次いで40歳代の女性が多かった。

表2にトマト及びりんごの洗浄方法についてのアンケート結果を示した。トマトはすべての人が流水中での手洗いと答えており、17%が皮

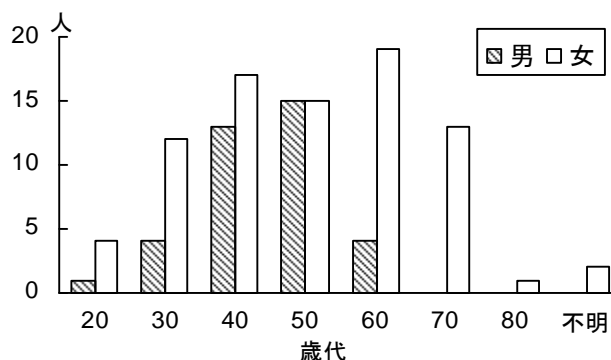


図1 アンケート調査回答者の年齢構成

表2 トマト及びりんごの洗浄に関する調査結果

	流水洗い	手洗い	洗剤無	皮むき
トマト	100%	100%	100%	17%
りんご	92%	97%	93%	91%

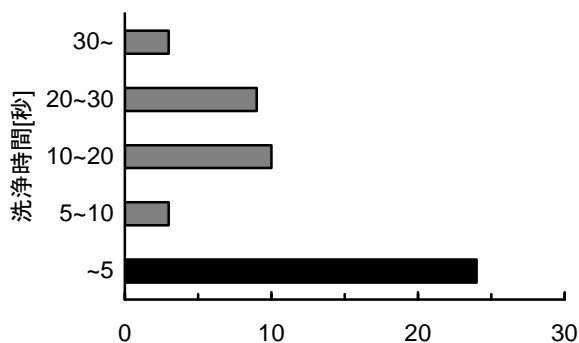


図2 トマト洗浄時間に関する調査結果

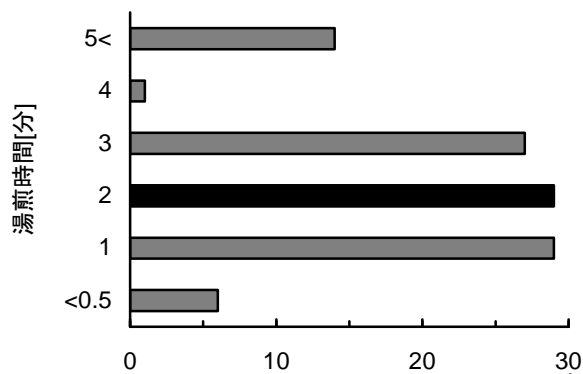


図3 ほうれんそうの湯煎時間に関する調査結果

をむくと回答した。洗浄時間は、図2に示したように5秒以下との回答が最も多かった。この結果から、トマトについては流水中での手洗いを5秒間実施し、皮むきを行わないこととした。

りんごは、流水中での手洗い後皮をむく人がほとんどであった。

ほうれんそうの湯煎時間(茹で時間)は、図3に示したように1~3分がほぼ同数だったので

2 分間に設定し、茹でた後水に約 10 秒晒すこととした。

2 除去試験結果

検査対象農薬は、平成 3～13 年度マーケット

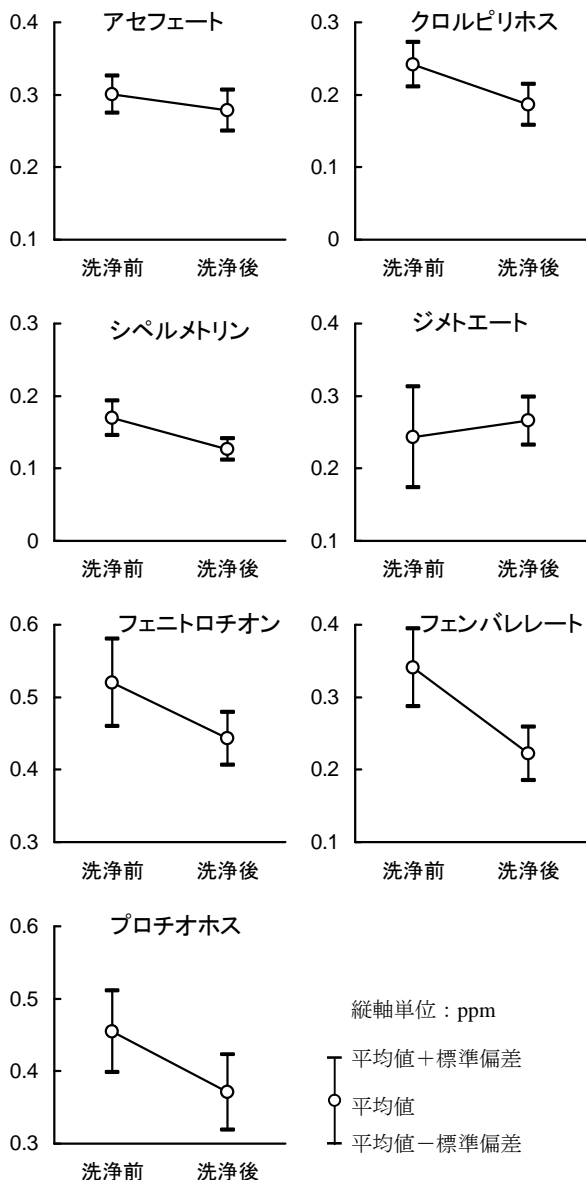


図 4 トマトの洗浄前後の農薬の変化

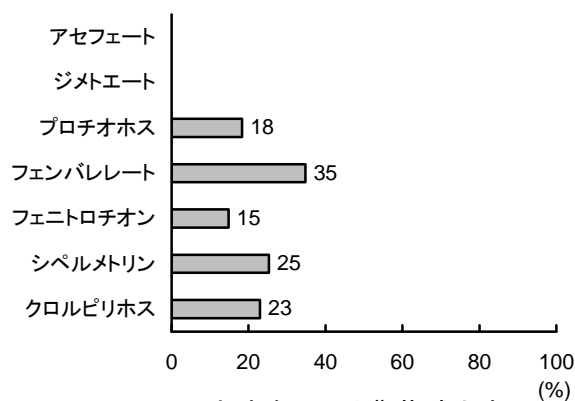


図5 トマトの水洗浄による農薬減少率

バスケット調査研究報告においていずれかの食品群において検出された農薬の中から表 1 に示した 7 種類の殺虫剤を選定した。

1) トマト (水洗浄)

トマトの水洗浄前後の農薬濃度を図 4 に、減少率を図 5 にそれぞれ示した。通常は噴霧して使用する混合農薬溶液に浸漬しても、フェニトロチオンとプロチオホス (一律基準 0.01ppm) 以外は食品の規格基準を満足していた。トマトは比表面積が小さく農薬付着量が少ないためと考えられる。

クロルピリホス、シペルメトリン、フェニトロチオン、フェンバレレート、プロチオホスの 5 農薬については洗浄の前後で有意差が認められ、減少率は 15～35% だった。アセフェートとジメトエートは、洗浄前後で有意差はなかった。トマト表皮には撥水性が認められ、アセフェートとジメトエートは水溶解度が大きいため大部分は流れ落ちてしまい表皮に残らなかったと考えられる。しかし、表皮に残留したものは、表皮に強く結合したか表皮内部に浸透したため、手洗いで除去されなかったのではないと思われる。

表 4 に対象農薬の水溶解度を示した³⁾。

2) ほうれんそう (湯煎)

ほうれんそうの湯煎前後の農薬濃度を図 6 に、

表 3 測定対象農薬に関する食品の規格基準 単位: ppm

農薬	トマト	ほうれんそう	りんご
アセフェート	5.0	6	—
クロルピリホス	0.5	0.01	1.0
シペルメトリン	2.0	2.0	2.0
ジメトエート	1.0	1	1
フェニトロチオン	0.2	0.2	0.2
フェンバレレート	1.0	0.50	2.0
プロチオホス	—	—	0.3

表 4 対象農薬の水溶解度

検査農薬	水溶解度 (mg/L)
アセフェート	7.9×10^5 (20°C)
クロルピリホス	1.4 (25°C)
シペルメトリン	0.045 (25°C)
ジメトエート	2.5×10^4 (21°C)
フェニトロチオン	30 (21°C)
フェンバレレート	0.024 (22°C)
プロチオホス	0.07 (20°C)

減少率を図7にそれぞれ示した。ほうれんそうは混合農薬溶液に浸漬すると7農薬全てが食品の規格基準を超えた。ほうれんそうは比表面積が大きいいため農薬付着量が多いことが原因と思われる。

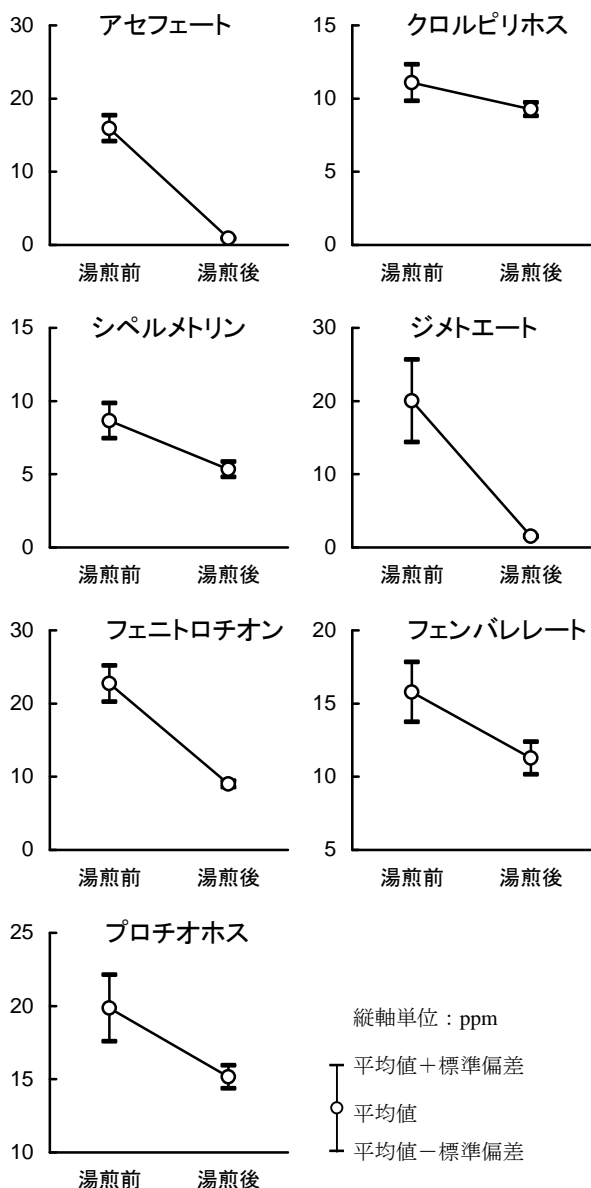


図6 ほうれんそうの湯煎前後の農薬の変化

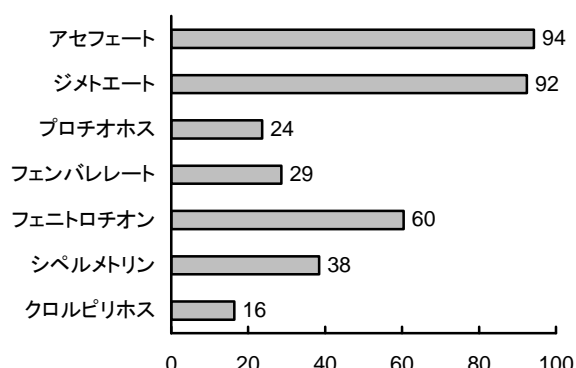


図7 ほうれんそうの湯煎による農薬減少率

すべての農薬について湯煎の前後で有意差が認められ、減少率は16~94%で、アセフェート、ジメトエート、フェニトロチオンといった水溶解度が大きいものほど減少率が高かった。規格基準値が6ppmと高いこともあるが、特に水溶解度の大きいアセフェートのみ湯煎により規格基準値未満まで減少した。フェニトロチオンの減少率がトマトの4倍となったのは、湯煎のほうが沸騰による物理的な摩擦とともに高温による脱着が加わり手洗いよりも洗浄効果が高くなるためと思われる。

水溶解度の小さい残りの4農薬についてはトマトと同程度に減少率が小さかった。これらは表皮に強く結合していると思われる、湯煎のような激しい条件下でも除去が困難であることがわかった。

3) りんご (皮むき)

りんごは1個当たりの果皮の量が少なかったため、果皮と果肉をそれぞれひとつにまとめて測定した。

農薬を付加したりんごの部位別農薬濃度を表5に示した。全果換算では、アセフェート(一律基準0.01ppm)とフェニトロチオン以外は食品の規格基準を満足していた。りんごもトマトと同様に比表面積が小さく農薬付着量が少ないためと考えられる。

クロルピリホス、シペルメトリン、フェニトロチオン、フェンバレレート及びプロチオホスは果皮にのみ存在し果肉への移行はなかった。水溶解度が他よりはるかに大きなアセフェートとジメトエートについては、果肉への移行がわずかに認められた。皮むきの減少率としては91~100%となったが、農薬付着部位を物理的に取り去るので当然の結果であった。しかし、

表5 りんごの部位別農薬濃度 単位: ppm

農薬	全果換算	果肉	果皮 (存在比)
アセフェート	0.37	0.011	2.9 (97%)
クロルピリホス	0.21	<0.01	1.7 (100%)
シペルメトリン	0.12	<0.01	1.0 (100%)
ジメトエート	0.35	0.035	2.5 (91%)
フェニトロチオン	0.56	<0.01	4.4 (100%)
フェンバレレート	0.24	<0.01	1.9 (100%)
プロチオホス	0.28	<0.01	2.3 (100%)

アセフェートとジメトエートの挙動にみられたように、浸透性の強い農薬が長期にわたって付着した場合、果肉部に農薬が達し果皮を除去しても一定程度の農薬が残留する可能性がある。

農薬の調理過程における消長、食品衛生研究、54、2004.

まとめ

見学者に実施したアンケート調査結果をもとに、農薬を付着させた農産物を用いて日常行われている調理方法での農薬の減少状況を調査した。洗浄、湯煎及び皮むきの日常の調理により一定程度の農薬減少が認められ、最も除去効果が高かったのは皮むきであった。また、水溶解度の大きい農薬は湯煎により 90%以上減少した。水溶解度の小さい農薬については、皮むき以外では顕著な減少は見られなかった。

流通している農産物に残留した農薬は、その種類や農薬散布後の経過時間などにより洗浄等による除去率が変動することが報告されている^{4, 5)}。また、調理による農薬減少効果が限られていることが今回の調査で確認できたことから、日常の検査による迅速な農薬残留状況把握が食の安全にとってきわめて重要であることが改めて確信できた。

謝辞

本調査にあたり、農産物の提供にご協力いただいた農業技術センターに深く感謝いたします。

文献

- 1) 厚生労働省医薬食品局食品安全部基準審査課：食品中の残留農薬検査結果等の公表について、平成 18 年 4 月 18 日。
- 2) 須藤和久、茂木修一、小澤 茂、橋詰真知子：SFE（超臨界流体抽出）を用いた農作物の残留農薬分析、群馬県衛生環境研究所年報、36、70-73、2003。
- 3) 日本植物防疫協会発行：農薬ハンドブック 1998 年版。
- 4) 細貝祐太郎、松本昌雄監修：食品安全セミナー3 残留農薬、中央法規、2002。
- 5) 上野英二ほか：生鮮野菜・果実中の残留