

# 報 告

# 【資料】平成 28～29 年度有害物質等の検出事例

須藤律子\* 柴田雪乃 板野美和子\*\* 山田昌彦 西山美江 河田康克 小池真悠理\*\*\*

## はじめに

食品には環境由来による水銀、PCB、放射性物質などの有害物質が含まれている可能性がある。本稿では、平成 28 年度及び 29 年度に当センターで実施した食品中の有害物質等の検査結果を報告する。

## 試料及び方法

### 1 試料

県内に流通する食品の安全性を確認するための「群馬県食品衛生監視指導計画」に基づき、平成 28 年度及び 29 年度に製造所又は販売所から収去された食品を検査対象とした。

### 2 検査方法

検査は、「食品衛生検査指針」及び当センターの試験検査実施標準作業書に従い実施した。

## 結果

平成 28 年度及び 29 年度に検査した検体中、食品衛生法の規格基準又は暫定基準を超過する検体は無かったが、アレルギー物質の表示違反があった。

### 1 アレルギー物質

平成 28 年度に実施した検査において、卵で 2 件、乳で 3 件の表示がない違反疑い事例があった。

表示違反疑い製品については管轄する保健所へ検査結果を通報し、保健所が製造工程の確認及び食品表示について指導をした。

#### (1) 卵

保健所の調査により、1 件は当該品の製造前

に卵を使用した製品を製造しており、品目切り替え時の洗浄不足によるコンタミネーションが疑われた。他の 1 件は卵を使用して製造しており、表示欠落が判明した。

#### (2) 乳

保健所の調査により、いずれも製造に乳成分であるカゼインナトリウムを含有した粉末油脂を使用しており、表示欠落が判明した。

## 2 有害物質

有害物質は定量下限値未満のものがほとんどであった。なお、基準以下ではあるが有害物質が検出されたものは次のとおりである。

### (1) 水銀

アジ、サバ等の海産魚介類を対象に、「魚介類の水銀の暫定的規制値について（昭和 48 年 7 月 23 日環乳第 99 号厚生省環境衛生局長通知）」に基づく検査を行った。

総水銀は、平成 28 年度は 4 検体から 0.04～0.16g/kg、平成 29 年度は 1 検体から 0.19g/kg が検出されたが、いずれの検体も基準値未満（0.4g/kg 未満）であった。

なお、総水銀の値がメチル水銀の基準値（0.3g/kg 未満）を下回ったため、メチル水銀の検査は実施しなかった。

### (2) 放射性物質

流通食品を対象に、「食品中の放射性セシウム検査法（平成 24 年 3 月 15 日食安発 0315 第 4 号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知）」（以下「通知試験法」という。）に基づき、ゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメータにより<sup>134</sup>Cs及び<sup>137</sup>Csの核種について検査を実施した。

#### 1) 平成 28、29 年度の結果

平成 28 年度は検出された検体はなかった。平成 29 年度は 2 検体から検出されたが、検出値は低く、基準値の 50% を超えることはなかった（表 1、表 2）。

\* 現 利根沼田環境森林事務所  
\*\* 現 精神医療センター  
\*\*\* 現 県央第二水道事務所

なお、不検出であった場合の検出下限値は基準値の 1/5 以下であり、通知試験法に規定された精度に適合していた。

表 1 流通食品放射性セシウム検査結果 28 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	-	ミネラルウォーター 4、緑茶飲料 2、 麦茶 1
牛乳	0 / 8	-	牛乳 8
乳児用食品	0 / 2	-	調製粉乳 2
一般食品	0 / 85	-	漬物 11、めん類 12、野菜類 7、大豆加工品 8、菓子類 4、 清涼飲料水 11、乳製品 4、食肉製品 4、魚介類 6、卵 2、 そうざい 4、その他 12
合計	0 / 102		

表 2 流通食品放射性セシウム検査結果 29 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 / 4	-	緑茶飲料 2、ミネラルウォーター 2
牛乳	2 / 10	0.80	牛乳 10(2)
一般食品	0 / 88	-	漬物 10、めん類 20、野菜類 11、大豆加工品 4、菓子類 8、 清涼飲料水 7、乳製品 2、食肉製品 5、 そうざい 6、その他 15
合計	2 / 102		

注) 検査した品目の ( ) 内の数字は検出数を示す

## 2) 平成 23 年度から 7 年間の経過

平成 23 ~ 29 年度に基準値 (平成 23 年度は当時

の暫定基準値) を超過した検体は無かった。定量可能な数字として検出された検体数は表 3 のとおりである。

平成 26 年度以降、検出率が低く推移しているのは、 $^{134}\text{Cs}$  の半減期が約 2.1 年であり、その濃度が検出限界値未満になってきているためと考えられる。

表 3 放射性セシウム検出結果

年度	検出数 / 試料数	検出率 (%)	検出した品目
23	3 / 66	4.6	食肉製品 2、果物 1
24	10 / 120	8.3	牛乳 4、漬物 1、めん類 3、乳製品 2
25	3 / 120	2.5	牛乳 1、めん類 1、大豆加工品 1、
26	1 / 120	0.8	清涼飲料水 1
27	2 / 120	1.7	牛乳 1、魚介類 1
28	0 / 102	0	
29	2 / 102	2.0	牛乳 2

注) 検出した品目欄の数字は検出数を示す

## 謝 辞

放射性物質測定にあたり、ゲルマニウム半導体検出器付ガンマ線スペクトロメータの使用に便宜を図ってくださった衛生環境研究所の方々に、深く感謝いたします。

# 【資料】牛の筋肉中の動物用医薬品一斉試験法の妥当性評価

小池真悠理\* 河田康克 須藤律子\*\*

## はじめに

食品に残留する農薬、飼料添加物及び動物用医薬品は、ポジティブリスト制度<sup>1)</sup>及び食品、添加物等の規格基準<sup>2)</sup>により食品ごとに規格基準が設定されている。これら規格基準に適合していることを確認する試験を行う場合、各検査機関は「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について」<sup>3)</sup>(以下「ガイドライン」という。)に沿い、当該試験法の妥当性を評価することを求められている。

群馬県食品安全検査センター(以下「当センター」という。)において、平成24年にHPLCによる動物用医薬品等の一斉試験法<sup>4)</sup>(以下「HPLC法」という。)を参考にした一斉試験法の妥当性評価を行った<sup>5)</sup>。平成24年の妥当性評価では、当時の基準値又は定量限界値で添加回収試験を行っていたことから、基準値が変更された薬剤については再評価が必要となっていた。また、規格基準の測定項目が変更された薬剤についても、新たに評価を行う必要があった。

そこで今回、妥当性評価の添加濃度と試験法の測定項目を見直し、牛の筋肉を対象に妥当性を再評価した。また、平成24年度に妥当性の評価を行っていない薬剤で、新たに測定可能となった項目について、妥当性を評価した。

## 試料と方法

### 1 試料及び試薬

#### (1) 試料

群馬県内で市販されていた牛肉を用いた。可能な限り脂肪層を取り除いた試料500gを細切し、粉碎器で均一化した。均一な試料を50g

\* 現 県央第二水道事務所

\*\* 現 利根沼田環境森林事務所

ずつ小分けし、使用するまでそれぞれ-20で保存した。使用する日ごとに、小分けした試料を解凍して用いた。

#### (2) 試薬

##### 1) 標準品

個別標準として、エリスロマイシンA、ケトプロフェン、ジアベリジン、スルファベンズアミド、スルフィソゾールナトリウム、トリベレナミン塩酸塩、ニトロキシニル、ピランテルパモ酸塩、ベンゾカイン、メシリナム、モランテルくえん酸塩一水和物は和光純薬工業株式会社製の高速液体クロマトグラフ用、5-ヒドロキシチアベンダゾールは和光純薬工業株式会社製の残留農薬試験用を使用した。セフロキシムナトリウム、ナイカルバジン、フルベンダゾール、メロキシカムは関東化学株式会社製の食品分析用を使用した。タイロシン酒石酸塩はDr.Ehrenstorfer社製の食品分析用、ワルファリンはDr.Ehrenstorfer社製の残留農薬試験用を使用した。スルファエトキシピリダジン、プロマシルはシグマアルドリッチ社製の analytical standard を使用した。市販の混合標準液として、動物用医薬品混合標準液(キノロン剤)、動物用医薬品混合標準液 PL-1-3、動物用医薬品混合標準液 PL-2-1 は和光純薬工業株式会社製を使用した。

##### 2) 標準液

個別標準20項目は、メタノールまたは*N,N*-ジメチルホルムアミド(以下「DMF」という。)で各500mg/L標準原液を調製した。標準原液を混合しアセトニトリルで20mg/L標準液を調製した。この20mg/L標準液と、動物用医薬品混合標準液(キノロン剤)、動物用医薬品混合標準液 PL-1-3、動物用医薬品混合標準液 PL-2-1を混合し、アセトニトリルで1mg/L混合標準液を調製した。

1mg/L混合標準液2mLをアセトニトリルで20mLに定容し、添加用標準液を調製した。

### 3) その他試薬

ギ酸は和光純薬工業株式会社製の LC/MS 用を使用した。移動相として用いるアセトニトリルは関東化学株式会社製の LC/MS 用、ヘキサン、メタノール、抽出・精製用のアセトニトリルは関東化学株式会社製の高速液体クロマトグラフ用、1-プロパノール、DMF は関東化学株式会社製の特級、無水硫酸ナトリウムは関東化学株式会社製の残留農薬試験用を使用した。水は超純水を使用した。

## 2 妥当性評価対象項目

基準値の設定及び公定試験法による定量限界の設定が無い薬剤、基準値が 0.01 ppm 未満の薬剤並びに代謝物等を測定できない薬剤を解析から除外し、60 項目について妥当性を評価した(表 1)。

## 3 装置

電子天秤は METTLER 社製 XP205DRV、Sartorius 社製 CP622-0CE、粉碎器はヴァーダー・サイエンティフィック株式会社製 GM200、高速ホモジナイザーは KINEMATICA 社製 PT10-35GT、ジェネレーターシャフトは KINEMATICA 社製 20/2EC-B、遠心機は株式会社コクサン H-30R、エバポレーターは東京理化器械株式会社、ヤマト化学株式会社製、超音波洗浄機はアズワン株式会社製 US-4A、超純水製造装置は Merck Millipore 社製 Milli-Q Integral 5S、高速液体クロマトグラフ質量分析装置は Waters 社製 Waters UPLC/Quattro Premier XE を使用した。

## 4 LC/MS/MS 測定条件

HPLC 法では分析装置として、HPLC または LC/MS と記載されているが、本法では分析に LC/MS/MS を使用した。

### (1) LC 条件

分析カラムは ACQUITY UPLC HSS T3 (1.8  $\mu\text{m}$  2.1 mm  $\times$  100 mm : Waters 社製) を用いた。カラム温度は 40、注入量は 1  $\mu\text{L}$  とした。移動相はアセトニトリル及び 0.1v/v% ギ酸溶液 (1:99) ~ (100:0) のグラジエントを 10 分で行い、アセトニトリル (100:0) で 3 分間保持

とした。また、移動相の流速は 0.3 mL/min とした。HPLC 法ではアセトニトリルと 0.1% ギ酸溶液を用いてグラジエントを 35 分間行い、5 分間保持するとされているが、本法では分析時間を短く設定した。移動相は HPLC 法に準じた物を使用した。

### (2) MS/MS 条件

イオン化法はエレクトロスプレーイオン化法 (ESI)、測定モードはマルチプルリアクションモニタリング (MRM)、イオン源温度は 120、コーンガス流量は 50 L/hr、脱溶媒ガス温度は 400、脱溶媒ガス流量は 800 L/hr とした。測定に用いるイオンとして、表 1 のとおりプレカーサーイオン及びプロダクトイオンを設定した。

## 5 試験溶液の調製

試験溶液の調製は、HPLC 法に準じて行った(図 1)。以下に、当センターで試験溶液の調製を行うにあたり変更した箇所を挙げる。

### (1) シャフトの洗い込み

HPLC 法において、二回目の抽出はアセトニトリル 20 mL で行うとされ、ホモジナイザーの刃の洗い込みについて明記されていない。食品衛生検査指針<sup>6)</sup>では、二回目の抽出において、ホモジナイザーの刃を洗い込みしたアセトニトリルを用いるとされていることから、本法ではホモジナイザーの刃であるジェネレーターシャフトの洗浄に用いたアセトニトリル 30 mL を二回目の抽出に使用した。

### (2) 抽出溶媒を取り出す手順

HPLC 法において、アセトニトリル-ヘキサンの液-液抽出後は、分液漏斗等に溶液全体を移し、アセトニトリル層のみ取り出した後、ヘキサン層を抽出残留物に戻し、二回目の抽出を行うとされている。本法では、固形物のアセトニトリル層への混入を防ぐために、抽出を行う遠沈管からヘキサン層を出すことなく、ピペットを使用し、アセトニトリル層を分取した。

### (3) 溶媒除去後の残留物溶解

HPLC 法では、溶媒除去後の残留物を溶解するにあたり具体的な方法は明記されていない。食品衛生検査指針<sup>6)</sup>において減圧乾固後の残留物の溶解は、超音波洗浄機中で約 30 秒間振

り混ぜるとされていることから、本法でも同様の方法で溶解を行った。

#### (4) 試験溶液の希釈溶媒

HPLC 法の「注意点」において「LC/MS 又は LC/MS/MS の感度によっては、試験溶液をさらに HPLC の移動相で希釈する」と記載されている。本法では、妥当性評価において 0.1 ppm (ダノフロキサシンのみ 0.2 ppm) を添加した検体について、試験溶液の調製に用いるアセトニトリル：水 (4 : 6) 混液を使用して試験溶液を希釈し、測定した。

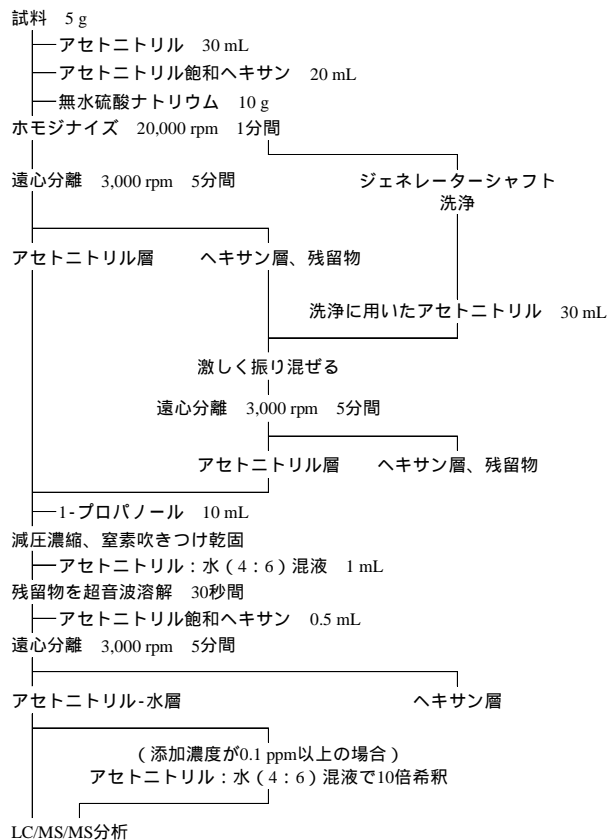


図 1 試験溶液の調製

#### 6 検量線

1 mg/L 混合標準液をアセトニトリル：水 (4:6) 混液で希釈し、0.025 mg/L、0.05 mg/L、0.075 mg/L、0.1 mg/L、0.15 mg/L、0.2 mg/L (ダノフロキサシンのみ 0.05 mg/L、0.1 mg/L、0.15 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L) の検量線用標準液を調製した。それぞれの検量線用標準液のピーク面積値から検量線を作成した。

この検量線用標準液において、シグナル/ノイズ比 (以下「S/N 比」という。) が 10 以上となる最低濃度を、試験の定量限界値とした。

#### 7 妥当性評価

ガイドラインに従い、牛の筋肉に対し、分析者 2 名がそれぞれ添加試料を 1 日 2 試行、3 日間の添加試験を行い、その分析値から真度、一元配置の分散分析<sup>7)</sup>により併行精度および室内精度を算出した。試料 5 g に、添加用標準液又は 1 mg/L 混合標準液 0.5 mL を添加後 30 分以上静置し、抽出を開始した。選択性は試験の日ごとに、当日使用する試料を用いてブランク試験溶液を調製し判定した。

添加濃度は 0.01 ppm 及び 0.1 ppm の 2 濃度とした。本法で測定対象とする薬剤の基準値は、多くが 0.01 ppm 以上である。よって、ガイドラインにおける「各農薬等の基準値に近い一定の濃度」を 0.1 ppm に設定した。ダノフロキサシンについては、使用する市販の混合標準液に重複して含有されており、他項目と同時に一律基準値を添加するのが困難だったため、添加濃度を 0.02 ppm 及び 0.2 ppm とした。

抗生物質又は化学的合成品たる抗菌性物質 (以下「抗生物質等」という。) は、食品、添加物等の規格基準<sup>2)</sup>により、成分規格が定められていない場合は「含有してはならない」とされている。「含有してはならない」とされる抗生物質等については、当センターの検査における定量限界を 0.01 ppm とし、規格基準により不検出とされる薬剤と同様に定量限界を添加濃度とし評価を行った。

## 結果と考察

妥当性評価試験の結果を表 2 に示す。各動物用医薬品及びその代謝物をそれぞれ 1 項目として、測定対象とする 70 項目のうち解析から除外した 10 項目を除く 60 項目について妥当性評価ガイドラインに適合するか否かを判定した。判定の対象とした測定項目において、妥当性評価ガイドラインに適合した項目数は 39 項目となった。選択性は全ての測定項目において適合した。

今回の妥当性評価試験より、エリスロマイシンの測定対象を変更した。平成 24 年度以降、エリスロマイシンは、エリスロマイシン A、B、C 混合物を用いて妥当性評価や検査を行って

たが、規格基準の測定項目がエリスロマイシン A に限定された<sup>8)</sup>ため、標準品としてエリスロマイシン A を使用した。また、新たなる測定可能になった項目として、スルフィソゾール、フルメキンについて妥当性評価を行った。これら 3 つの測定項目については良好な結果が得られた。

不適合となった項目のうち、シプロフロキサシン、スルファジアジン、スルファセタミド、チアベンダゾール、チアンフェニコール、トリメトプリム、マルボフロキサシンは添加濃度 0.01 ppm の検体において不適合となった。またスルファジミジンは添加濃度 0.1 ppm の検体の真度において 69.6% と不適合になったものの、添加濃度 0.01 ppm の検体と比較して各パラメーターが良好である傾向が見られた。

添加濃度 0.1 ppm の検体は試験溶液を 10 倍希釈して測定を行った。よって本試験において、前処理の回収率が添加濃度により変わらなければ、添加濃度 0.01 ppm、0.1 ppm どちらの検体でも検量線により算出される各測定項目の濃度は等しくなると考えられる。ただし、添加濃度 0.1 ppm の検体では、希釈によりマトリックス濃度が相対的に低くなる。よって、添加濃度 0.1 ppm の検体で良好な結果が得られている上記の測定項目は、測定におけるマトリックス効果により妥当性不適となっている可能性がある。

LC/MS/MS は測定する試料中のマトリックスがイオン化に影響を与えることが知られている。マトリックスによる影響を軽減する方法として、LC 条件の検討、固相抽出等による試料の精製、マトリックス検量線の作成<sup>9)</sup>、試験溶液の希釈<sup>10)</sup>等がある。今後、これらの方法について導入を検討していく必要があると考えられる。

## まとめ

HPLC 法を参考にした当センターの試験法を用いて、牛の筋肉の妥当性再評価を行った。妥当性評価ガイドラインに基づき判定を行ったところ、測定項目 70 項目のうち、39 項目が適

合した。

今後、マトリックス効果を軽減する固相抽出やマトリックス検量線、試験溶液の希釈の検討や LC 条件について検討することにより、適合項目が増加する可能性がある。

## 文献

- 1) 「食品衛生法等の一部を改正する法律」平成 15 年 5 月 30 日、法律第 55 号。
- 2) 厚生省「食品、添加物等の規格基準」昭和 34 年 12 月 28 日、告示 370 号。
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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いて」平成 22 年 12 月 24 日、食安発 1224 第 1 号。
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「食品中に残留する農薬、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ついて」平成 17 年 1 月 24 日、食安発第 0124001 号。
- 5) 山本和弘、永井佳恵子、大槻剛史：動物用医薬品に関する検査法の妥当性評価試験について、群馬県食品安全検査センター業務報告、4、23 - 28、2012。
- 6) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針 動物用医薬品・飼料添加物編 2003、26 - 43、社団法人 日本食品衛生協会、東京、2003。
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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 1115001 号。
- 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件について」平成 29 年 2 月 23 日、生食発 0223 第 1 号。
- 9) 望月直樹：食の安全における LC-MS/MS 分析の問題点、薬学雑誌、131、(7)、1019 - 1025、2011。
- 10) 畑野和広：LC/MS/MS による動物組織中のペニシリン系抗生物質の同時定量、食品衛生学雑誌、44、(1)、1 - 6、2003。

表 1 薬剤と LC/MS/MS 分析条件

薬剤名	測定項目	RT (min)	ESI	コーン 電圧 (V)	プレカーサー イオン(m/z)	定量イオン		確認イオン	
						プロダクト イオン (m/z)	コリジョン 電圧 (V)	プロダクト イオン (m/z)	コリジョン 電圧 (V)
2-アセチルアミノ-5-ニトロチアゾール	2-アセチルアミノ-5-ニトロチアゾール	4.60	+	15	188	146	15	100	25
エトバベート	エトバベート	5.43	+	15	238	206	10	136	30
エリスロマイシン	エリスロマイシン A	5.51	+	30	735	158	30	83	45
エンロフロキサシン	エンロフロキサシン	2.85	+	35	360	316	20	245	25
	シプロフロキサシン	2.54	+	40	332	288	15	245	25
オキシリニック酸	オキシリニック酸	5.11	+	25	262	244	20	160	35
オフロキサシン	オフロキサシン	2.46	+	30	362	318	20	261	30
オルビフロキサシン	オルビフロキサシン	3.00	+	40	396	295	25	352	20
オルメトプリム	オルメトプリム	2.58	+	40	275	123	25	259	25
キシラジン	キシラジン	3.18	+	40	221	90	20	164	25
クレンブテロール <sup>1</sup>	クレンブテロール	3.25	+	20	277	203	15	132	30
クロルスロン <sup>1</sup>	クロルスロン	5.41	-	25	380	344	15	342	15
ケトプロフェン	ケトプロフェン	8.04	+	25	255	209	15	105	20
酢酸トレンボロン <sup>1</sup>	α-トレンボロン	7.68	+	40	271	253	20	199	25
	β-トレンボロン	7.43	+	35	271	253	20	199	20
酢酸メレンゲステロール <sup>1</sup>	酢酸メレンゲステロール	9.59	+	25	397	337	15	279	20
サラフロキサシン	サラフロキサシン	3.29	+	35	386	342	20	299	30
ジアベリジン	ジアベリジン	2.13	+	40	261	245	25	123	25
ジフロキサシン	ジフロキサシン	3.37	+	35	400	356	20	299	30
スルファエトキシピリダジン	スルファエトキシピリダジン	4.56	+	40	295	156	15	92	35
スルファキノキサリン	スルファキノキサリン	5.61	+	35	301	156	15	92	30
スルファククロピリダジン	スルファククロピリダジン	4.14	+	25	285	156	15	92	30
スルファジアジン	スルファジアジン	2.44	+	30	251	92	25	108	25
スルファジミジン	スルファジミジン	3.32	+	30	279	186	15	92	30
スルファジメトキシ	スルファジメトキシ	5.59	+	35	311	156	20	92	35
スルファセタミド	スルファセタミド	2.27	+	15	215	156	10	92	20
スルファチアゾール	スルファチアゾール	2.52	+	25	256	156	15	92	25
スルファドキシ	スルファドキシ	4.44	+	30	311	156	20	92	30
スルファニトラン	スルファニトラン	7.11	-	50	334	136	25	133	25
スルファピリジン	スルファピリジン	2.67	+	20	250	92	30	108	25
スルファベンズアミド	スルファベンズアミド	5.40	+	20	277	156	15	92	25
スルファメトキサゾール	スルファメトキサゾール	4.52	+	20	254	92	30	108	20
スルファメトキシピリダジン	スルファメトキシピリダジン	3.37	+	30	281	156	15	92	30
スルファメラジン	スルファメラジン	2.90	+	30	265	92	30	108	30
スルファモノメトキシ	スルファモノメトキシ	3.86	+	30	281	156	20	92	25
スルフィソゾール	スルフィソゾール	3.61	+	20	240	92	30	156	15
セフロキシム	セフロキシム	3.69	-	15	423	207	20	318	10
ゼラノール <sup>1</sup>	ゼラノール	7.91	-	40	321	277	20	303	20
タイロシン	タイロシン A	5.98	+	50	917	174	35	101	45
ダノフロキサシン	ダノフロキサシン	2.72	+	30	358	96	25	314	20
チアベンダゾール	チアベンダゾール	2.22	+	40	202	175	25	131	30
	5-ヒドロキシチアベンダゾール	1.83	+	45	218	191	25	147	30
チアムリン	チアムリン	6.40	+	35	495	192	20	119	40
チアンフェニコール	チアンフェニコール	3.09	-	30	354	185	20	78	35
チルミコシン	チルミコシン	4.53	+	45	870	696	40	174	45
デキサメタゾン	デキサメタゾン	6.99	+	15	393	373	10	355	10
トリククロホン	トリククロホン	3.61	+	25	257	109	20	221	10
トリベレナミン	トリベレナミン	3.65	+	20	257	212	15	91	35
トリメトプリム	トリメトプリム	2.34	+	45	291	123	30	110	35
ナイカルバジン	N,N'-ビス-(4-ニトロフェニル)ウレア	8.68	-	20	301	137	15	136	20
ナリジクス酸	ナリジクス酸	6.63	+	20	233	187	25	104	45
ニトロキシニル	ニトロキシニル	7.67	-	40	289	126	25	162	25
ノルフロキサシン	ノルフロキサシン	2.43	+	30	320	276	15	233	25
ピランテル	ピランテル	2.61	+	40	207	136	35	97	25
ピリメタミン	ピリメタミン	4.10	+	45	249	233	30	177	30
ピロミド酸 <sup>2</sup>	ピロミド酸	7.76	+	29	289	271	18	243	33
ファミフル	ファミフル	8.53	+	25	326	217	20	93	30
フェノブカルブ	フェノブカルブ	8.56	+	20	208	95	15	152	10
フルベンダゾール <sup>3</sup>	フルベンダゾール	6.65	+	40	314	282	20	123	30
フルメキン	フルメキン	6.96	+	31	262	244	21	202	33
ブレドニゾロン <sup>1</sup>	ブレドニゾロン	5.80	+	20	361	343	10	147	20
プロマシル	プロマシル	5.98	+	20	261	205	15	188	25
ベンゾカイン	ベンゾカイン	6.00	+	30	166	138	15	93	25
マルボフロキサシン	マルボフロキサシン	2.31	+	30	363	72	25	320	15
メシリナム	メシリナム	2.87	+	35	326	167	25	139	30
メロキシカム	メロキシカム	8.25	+	30	352	115	15	141	25
モランテル	モランテル	3.44	+	40	221	123	35	111	25
リンコマイシン	リンコマイシン	1.97	+	35	407	126	30	359	20
レバミゾール	レバミゾール	2.14	+	25	205	178	20	91	35
ワルファリン <sup>1</sup>	ワルファリン	8.51	+	20	309	163	15	251	25

\*1: 基準値が0.01ppm未満のため解析から除外した薬剤

\*2: 基準値の設定及び公定試験法による定量限界の設定が無い場合解析から除外した薬剤

\*3: 代謝物を測定できないため解析から除外した薬剤



表2 妥当性評価結果

測定項目	定量限界 <sup>*1</sup> (ppm)	添加濃度 <sup>*2</sup>					
		低濃度			高濃度		
		真度 <sup>*3</sup> (RSD%)	併行精度 <sup>*3</sup> (RSD%)	室内精度 <sup>*3</sup> (RSD%)	真度 <sup>*3</sup> (RSD%)	併行精度 <sup>*3</sup> (RSD%)	室内精度 <sup>*3</sup> (RSD%)
2 - アセチルアミノ - 5 - ニトロチアゾール	0.005	84.1	4.6	10.4	99.9	4.2	4.7
エトバベート	0.005	106.2	3.8	3.8			
エリスロマイシン	0.005	84.4	4.9	6.7	83.4	7.9	7.9
エンロフロキサシン	0.005	110.5	5.0	11.2	102.6	7.5	7.5
シプロフロキサシン	0.005	<b>51.0</b>	<b>44.5</b>	<b>47.9</b>	73.8	9.3	9.3
オキソリニック酸	0.005	107.4	1.9	3.7	93.4	5.9	5.9
オフロキサシン	0.005	79.2	9.5	13.6			
オルビフロキサシン	0.005	82.3	2.2	11.5	87.4	7.0	11.1
オルメトプリム	0.005	82.5	3.0	8.3	88.0	7.3	8.9
キシラジン	0.005	82.8	2.8	7.8	90.3	5.4	5.4
ケトプロフェン	0.005	80.1	2.8	5.7	82.9	7.2	9.0
サラフロキサシン	0.005	72.1	15.7	16.3			
ジアベリジン	0.005	<b>48.2</b>	<b>46.9</b>	<b>47.1</b>			
ジフロキサシン	0.005	89.5	7.8	10.4			
スルファエトキシピリダジン	0.005	76.9	5.6	9.8	<b>69.5</b>	6.2	9.9
スルファキノキサリン	0.005	78.8	7.0	8.5	79.4	8.4	9.4
スルファクロルピリダジン	0.005	72.6	8.3	13.8	73.0	3.9	10.0
スルファジアジン	0.005	<b>55.4</b>	<b>44.4</b>	<b>48.9</b>	72.7	11.6	11.6
スルファジミジン	0.005	<b>23.8</b>	<b>72.1</b>	<b>127.9</b>	<b>69.6</b>	6.6	12.7
スルファジメトキシシン	0.005	86.4	4.7	5.9	81.5	5.9	6.6
スルファセタミド	0.005	<b>33.4</b>	<b>54.7</b>	<b>91.5</b>	70.7	5.9	7.3
スルファチアゾール	0.005	<b>59.3</b>	9.0	11.7	<b>57.7</b>	<b>31.0</b>	<b>33.9</b>
スルファドキシシン	0.005	83.7	4.4	7.6	78.6	4.2	8.0
スルファニトラン	0.005	90.3	5.5	10.3			
スルファピリジン	0.005	70.9	7.6	12.5	<b>68.5</b>	7.1	14.3
スルファベンズアミド	0.005	<b>50.8</b>	13.9	<b>50.3</b>	<b>43.3</b>	<b>34.3</b>	<b>63.1</b>
スルファメトキサゾール	0.005	83.2	7.0	8.4			
スルファメトキシピリダジン	0.005	<b>58.6</b>	<b>28.5</b>	<b>34.8</b>			
スルファメラジン	0.005	79.3	9.3	9.3	74.9	12.1	12.1
スルファモノメトキシシン	0.005	72.1	9.1	10.6	74.0	10.4	10.4
スルフィソゾール	0.005	77.1	3.8	15.3			
セフロキシム	0.01	<b>38.6</b>	<b>80.0</b>	<b>111.5</b>	<b>31.7</b>	<b>118.6</b>	<b>124.6</b>
タイロシン	0.01	<b>49.4</b>	<b>25.4</b>	<b>80.5</b>	<b>39.6</b>	7.5	<b>78.0</b>
ダノフロキサシン	0.01	110.5	9.6	15.0	113.7	11.0	11.2
チアベンダゾール	0.005	<b>60.1</b>	3.3	8.4	81.2	3.1	4.4
5-ヒドロキシチアベンダゾール	0.005	<b>0.0</b>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<b>22.8</b>	<b>70.9</b>	<b>127.8</b>
チアムリン	0.005	98.4	1.5	5.8			
チアンフェニコール	0.005	<b>162.1</b>	9.7	15.7	100.4	14.9	17.4
チルミコシン	0.005	93.5	18.7	24.7	<b>139.1</b>	8.9	19.0
デキサメタゾン	0.005	102.8	15.3	18.4	96.2	11.8	15.9
トリクロルホン	0.005	89.6	8.2	13.7	85.4	12.2	12.2
トリベレナミン	0.005	100.6	4.3	9.0	101.8	5.5	9.1
トリメトプリム	0.005	<b>59.5</b>	<b>31.2</b>	<b>35.4</b>	85.0	11.3	11.3
ナイカルバジン	0.005	<b>55.8</b>	<b>27.5</b>	<b>34.9</b>			
ナリジクス酸	0.005	100.1	4.2	4.7			
ニトロキシニル	0.005	94.1	4.2	6.5	76.1	10.5	10.5
ノルフロキサシン	0.005	<b>45.4</b>	<b>35.8</b>	<b>62.8</b>			
ピランテル	0.005	92.2	4.8	8.6	95.9	6.0	7.3
ピリメタミン	0.005	78.8	5.2	9.4			
ファミフル	0.005	79.8	7.2	9.6	85.9	12.7	13.1
フェノブカルブ	0.005	73.1	5.3	5.6	79.1	6.0	6.0
フルメキン	0.005	101.2	5.0	5.0	90.2	4.1	4.4
ブロマシル	0.005	93.3	4.3	4.3	97.6	7.7	7.7
ベンゾカイン	0.005	<b>64.0</b>	7.1	9.2	<b>59.7</b>	8.2	10.6
マルボフロキサシン	0.005	<b>68.2</b>	9.6	15.8	101.2	14.2	14.2
メシリナム	0.005	<b>0.0</b>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>	<b>0.0</b>	<i>n/a</i>	<i>n/a</i>
メロキシカム	0.005	92.4	1.2	3.2	86.6	2.9	5.3
モランテル	0.005	98.8	4.1	5.6	99.9	6.9	6.9
リンコマイシン	0.005	71.8	6.4	9.9			
レバミゾール	0.005	84.6	3.5	8.1	94.0	5.0	5.6

\*1: 検量線においてS/N比が10以上となる最低濃度を定量限界とした。

\*2: ダノフロキサシン以外の成分について、低濃度は0.01 ppm、高濃度は0.1 ppmとした。ダノフロキサシンについて、低濃度は0.02 ppm、高濃度は0.2 ppmとした。「含有してはならない」抗生物質は0.01 ppmのみで評価し、0.1 ppmのパラメーターについては「 」とした。

\*3: ガイドラインの目標値を満たさない物は**太字**、**斜体**とした。算出できないパラメーターは「*n/a*」とした。

# 【資料】平成 28～29 年度食品添加物検査結果

須藤律子\* 柴田雪乃 板野美和子\*\* 山田昌彦 西山美江 河田康克 小池真悠理\*\*\*

## はじめに

食品添加物は、食品衛生法で「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」と定義されている。

保存料や酸化防止剤等の食品を長持ちさせるためのものや、食品加工の際に安定して製造するために用いられるもの、甘味料等食品の付加価値を高めるもの等があり、目的別に使用されている。

食品添加物には使用基準があり、使用できる対象食品、最大残存量、使用制限が規定されている。指定外添加物は天然香料等一部を除き食品には使用できない。

また、容器包装された加工食品は、食品表示法により使用した食品添加物の名称等を外装に表示することが義務づけられている。

## 食品添加物検査

当センターでは、県内（中核市を除く）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検査を行っている。その中で、食品添加物が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、表示基準にあった表示がされているかの観点から検査を実施している。

食品添加物検査の検体数は、平成28年度 361件（うち輸入食品 143件、39.6%）、平成29年度 361件（同 147件、40.7%）であった。

検査対象は加工食品とし、さらに指定外添加物検査は輸入品を対象とした。また、防ばい剤検査については生鮮果実（輸入かんきつ類）を対象とした。

検査項目別の延べ検査数は、平成28年度は合計1,260件、平成29年度は合計1,228件であり、項目の詳細は、表1のとおりである。

この中で、平成29年度に実施した品質保持剤の検査において、使用基準値内ではあったが品

表1 検査項目別延べ検査数

検査項目	用途	検査数	
		平成 28 年度	平成 29 年度
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	保存料	295	309
タール色素	着色料	330	330
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	甘味料	245	200
二酸化硫黄、亜硫酸塩	漂白剤	80	80
BHT、BHA、PGA	酸化防止剤	30	-
亜硝酸根、硝酸根	発色剤	20	35
プロピレングリコール	品質保持剤	50	50
オルトフェニルフェノール、ジフェニル、チアベンダソール	防ばい剤	12	24
過酸化ベンゾイル	小麦粉処理剤	20	20
TBHQ、サイクラミン酸、指定外着色料	指定外添加物	178	180
合計		1,260	1,228

\* 現 利根沼田環境森林事務所  
 \*\* 現 精神医療センター  
 \*\*\* 現 県央第二水道事務所

質保持剤の表示がない違反事例があったので概要を報告する。

## 食品表示法違反事例

品質保持剤（プロピレングリコール。以下「PG」という。）は、保湿性、湿潤性を持つことから、生めんなどの食感を良くするための品質改良剤として使用されている。また、若干の静菌作用があるため、日持ち向上の目的で添加する場合もある。

食品衛生法では、生めん、いかくん製品では2.0%、シューマイ、春巻などの皮では1.2%、その他の食品では0.60%という使用基準がある（水分含量30%に換算した%）。

### 1 試料

生めん類（必ずゆでて喫食する生うどん、生そば、生中華麺等）を対象に、平成28年度は50検体、平成29年度は50検体の検査を実施した。

### 2 検査方法

検査方法は、「食品衛生検査指針」、「食品中の食品添加物分析法第2版」、「衛生試験法・注解2000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、PGをメタノールで抽出後ガスクロマトグラフィーによって定量した。なお、表示違反疑いの検体は、n=5で再検査した。

### 3 結果

平成28年度は当該添加物の使用基準、表示基準違反事例は無かった。

平成29年度は、PG表示が無い生めん1検体から、使用基準値内ではあるが当該添加物を0.72%検出した（表2）。

表2 食品表示法違反疑い検体のPG再検査結果

検査時期	食品	プロピレングリコール 平均換算含量(%)	変動係数 (%)	使用基準 (%)
平成29年 10月	生めん	0.72	0.892	2.0
		定量下限 0.02%	(n=5)	

### 4 措置等

表示違反疑い製品については管轄する保健所へ検査結果を通報し、保健所が製造工程の確認及び食品の表示について指導をした。

なお、保健所の調査により、当該品はPGを配合して製造していたが、認識不足により表示されていなかったことが判明した。

### 5 参考 PGの使用実態

平成28～29年度に検査した100検体中、PG表示がされ、かつ、PGが検出されたものは28検体（28%）（表示違反1検体を除く）であり、その使用濃度は、平均1.0%（0.6～1.4%）であった。（図1）

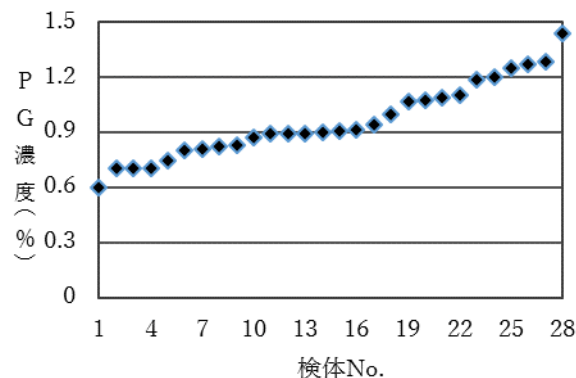


図1 プロピレングリコール使用実態