

20020977

厚生労働科学研究補助金

食品・化学物質安全総合研究事業

食品中の有害物質等の評価に関する研究

平成14年度 総括・分担研究報告書

主任研究者

国立医薬品食品衛生研究所

松田りえ子

分担研究者

国立医薬品食品衛生研究所

米谷民雄

国立医薬品食品衛生研究所

小西良子

大阪府立公衆衛生研究所

堀 伸二郎

目 次

総括研究報告書

- 食品中の有害物質等の評価に関する研究 1
松田りえ子

分担研究報告書

- 日常食の汚染物摂取量及び汚染物モニタリング調査研究 9
松田りえ子

- 必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究 27
米谷 民雄

- かび毒試験法の改良に関する研究 35
小西 良子

- PCB及び水銀試験法の開発に関する研究 61
堀 伸二郎

総括研究報告書

食品中の有害物質等の評価に関する研究

松田 りえ子

厚生労働科学研究費補助金（食品・化学物質安全総合研究事業）

平成 14 年度総括研究報告書

食品中の有害物質等の評価に関する研究

主任研究者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

研究要旨

本研究では、食品安全性評価のために広範囲の食品中に存在する有害物質に関するデータを収集するとともに、分析法に係わる関連研究を実施した。日常食の汚染物質摂取量調査研究においては、全国十カ所で各食品を通常の調理方に従って調製したトータルダイエツト試料を調製し、その汚染物質濃度を測定して、1日当たりの汚染物質摂取量を推定した。また、得られた摂取量の信頼性保証のため、特に機関間の変動の大きい鉛について、標準試料を用いた技能試験を実施した。汚染物質モニタリング調査研究においては、全国50カ所での食品中汚染物質検査データ22万件を収集し、食品中の汚染物質の検出率、複数の汚染物質による汚染状況を明らかにした。2001年から2002年度までに公表された好酸球増多筋肉痛症(EMS)、5-hydroxytryptophan (5-OHTrp)および有毒油症(TOS)に関する論文11報を調査した。5-OHTrpに、Peak XIと呼ばれる不純物の共存が認められており、このピークが神経毒と目される4,5-tryptophan-dione (Trp-4,5D)であることが明らかになった。WHOやCarlos III健康研究所の支援を受けている科学委員会の、長期生存者の健康影響に関する報告によれば、発症後期の死亡率の上昇は見られず、慢性症状の出現が有意になる。PAPという化合物の脂肪酸エステルが最有力起因物質と考えられるが、現時点での断定はできていない。かび毒試験法の改良に関する研究においては、コーデックス委員会による規制値の設定が予定されている、パツリンとオクラトキシンAの公定試験方開発を目的とする基礎実験を実施した。パツリンの分析法としては、AOAC法が簡便で回収率も良好であった。オクラトキシンAの分析のイムノアフィニティー法は、多数の試料で75%以上の回収率が得られ、公定法として有用であることが明らかとなった。PCB及び水銀試験法の開発に関する研究においては、アルカリ分解、フロリジルカラム精製/キャピラリーカラムーガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)によるPCB異性体分析法を確立し、従来法（アルカリ分解/パックドカラム/ECD-GC、数値化法）と

GC/MS法の比較を行った。総PCB濃度においては従来法とGC/MS法との間で差異が認められ、従来法では真値より低い値になることが明らかになった。メチル水銀については、従来法のパックドカラムECD/GC法よりより精密なキャピラリーカラムGC/MS法を開発した。従来法との比較検討の結果、両分析法の間に高い相関が認められた。マグロ類中メチル水銀の実態調査は、日本で常食されている4種類のマグロについて総水銀及びメチル水銀を測定した。各マグロのメチル水銀濃度の平均値は、インドマグロ（10試料）1.06 mg/kg、キハダマグロ（26試料）0.24 mg/kg、メバチマグロ（11試料）0.96 mg/kg、ホンマグロ（12試料）0.99 mg/kgであった。

分担研究者

松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

米谷民雄 国立医薬品食品衛生研究所食品部長

小西良子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

堀伸二郎 大阪府立公衆衛生研究所食品化学課長

A. 研究目的

内分泌かく乱化学物質をはじめとする種々の化学物質のヒトへの曝露はその90%以上が食事を介していると考えられており、種々の食品中の有害物質の量とその分布状態を明らかにし、化学物質による健康影響へのリスクを正しく評価することは、食品衛生における基本課題である。本研究の一課題である、日常食の汚染物質摂取量調査研究と汚染物モニタリング調査研究では、食品衛生上重要な汚染物の食品中の存在状況を前者では平均化した見方で、後者では個別な見方から、長期間継続して調査しており、他に例を見ない重要なデータとなっている。また、この2つの調査により、個々の食品の汚染状況と日本国民が平均的に摂取する汚染物量の2つの側面が検討されていることも、食品の安全性の全体評価の

ために重要である。

また、食品中に含まれる化学物質により引き起こされた重篤な健康影響の例である、必須アミノ酸であるL-トリプトファン製品の摂取により発生した好酸球増多筋肉痛症(EMS, eosinophilia-myalgia syndrome),抗うつ剤の代替として使用されている5-hydroxytryptophan(5-OHTrp)ならびにアニリンで変性されたナタネ油の摂取により発生した有毒油症(TOS, toxic oil syndrome)の原因や症状について文献調査し、国民の安全な食生活の保証をはかった。

食品安全性評価のためには、食品中に存在する有害物質のデータを収集するだけでは不十分であり、正しい分析法によって得られた信頼性ある分析値に基づいて評価しなくてはならない。特に、発ガン性が明らかにされているかび毒である

アフラトキシンの規制は食品衛生上重要である。Codex 委員会で規制値設定が予定されているパツリンとオクラトキシシン A について、公定分析法開発のための基礎的検討を行った。この結果、パツリンについては AOAC 法、オクラトキシシン A についてはイムノアフィニティー法が、回収率も良好であり、公定分析法として有望であることが明らかとなった。

また、水銀、PCB は食品衛生上重要な汚染物であるが、現在の公定法においては、パックドカラム/ECD-GC で分析されており、PCB については各異性体を分離して定量できない、水銀についてはメチル水銀のような有機水銀と無機水銀が区別されないといった、正しい安全性の評価における問題点がある。本研究では、PCB 及び水銀濃度測定について、抽出、精製、分析等における技術的検討を行うと共に、施設整備、機器及び試薬等の整備・管理等、測定の信頼性の確保に関する手法を確立する。

さらに、マグロをはじめとする大型魚からのメチル水銀摂取量を推定し、健康へのリスクを評価するため、我が国において常食されるマグロ 4 種類について、メチル水銀及び総水銀濃度の実態調査を行った。

B. 研究方法

1. 日常食の汚染物質摂取量及び汚染物モニタリング調査研究

全国 10 カ所でマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト試料を調製した。各食品の摂取量は、国民栄養調査の結果によつた。調製した試料中の、

重金属、農薬等の汚染物濃度を測定し、集計して、我が国における食事からの汚染物摂取量を推定した。鉛の摂取量は機関間のバラツキが大きく、これが各地域の食材の差によるものか、分析能力の差によるものかを明らかにするために、共通の標準試料を分析して、試験室間の分析値の変動の程度を調査した。汚染物モニタリング調査では、全国 45 カ所の地方衛生研究所から食品中の汚染物分析データを収集した。国立医薬品食品衛生研究所食品部に送付されたデータは集計した後、食品部サーバ上に構築したデータベースに追加した。このうち、FAO/WHO 食品及び試料汚染物モニタリング計画に対応するデータを、WHO に送付した。

2. 必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究

2001 年から 2002 年度の間に発表された EMS、5-OHTrp、TOS に関する論文を、データベースとして MEDLINE を用いて検索した結果、11 報に到達したので、これらの内容を精査しとりまとめた。

3. かび毒試験法の改良に関する研究

パツリンについては多くの分析法が報告されているので、これらの方法を改良し比較検討を行った。試料としてリンゴジュースを用い、HPLC による定量及び GC/MS あるいは LC/MS による確認法を検討した。オクラトキシシン A では、クロロホルム等を用いず、操作性の高いイムノアフィニティー法による公定分析法の作製を検討した。

4. PCB 及び水銀試験法の開発に関する研究

PCB については、魚を試料として、従

来法のパックドカラム ECD/GC 法よりより精密なキャピラリーカラム GC/MS 法で分析し、結果を比較した。総水銀 (T-Hg) 分析は環流式湿式分解-還元気化原子吸光度法で行った。メチル水銀に関しては塩酸酸性ベンゼン抽出-システイン転溶-塩酸酸性ベンゼン再抽出/パックドカラム-ECD-GC (公定法) が一般的に行われているが、パックドカラムをキャピラリーカラムに変更して高感度、高精度のメチル水銀の測定法を開発した。さらに、日本で常食されている4種類 (インドマダグロ、キハダマダグロ、メバチマダグロ、ホンマダグロ) 47 試料のマダグロについて総水銀及びメチル水銀を測定し、マダグロからの水銀摂取による健康影響を推定した。

C. 研究結果及び考察

1. 日常食の汚染物質摂取量及び汚染物モニタリング調査研究

汚染物摂取量調査の結果、 α HCH, β HCH, 総HCHの平均値には若干の減少傾向が見られるが、検出した機関は少なく、中央値はNDが多い。DDT類については、最も濃度の高いp,p'-DDEについては、平均値、中央値ともに減少傾向が見られた。ディルドリン等の他の塩素系農薬及びPCBについては大きな変化は見られなかった。有機リン系農薬3種類については、2001年度は全てNDであったが、本年度はマラチオンを検出した機関が1カ所、M E Pを検出した機関が2カ所あった。また、クロロピリホスが高率で検出された。金属類は例年と同程度の値であった。

HCH, DDT, PCB, Hg, As, Znは、魚介の群からの摂取が多く、他の金属は米の群からの摂取が多かった。

試料として NIST 製標準試料 RM 8433 を用い、鉛分析の技能試験を実施した。汚染物摂取量調査協力機関 10カ所の内、8カ所から結果が報告された。統計量は

平均値	SD	RSD
0.136mg/kg	0.056mg/kg	41.5%

であった。平均値は認証値の範囲内であったが、RSD はやや大きい結果となった。参加各機関の z スコアを求めた結果、最も高い値を報告した機関はスコアが2以上となった。

トータルダイエツトスタディから推定された鉛の摂取量の機関間の変動は 66%RSD程度であり、分析値の機関間の再現性が向上すれば、推定値の変動も小さくなることが期待される。

汚染物モニタリング調査においては、199,338 件のデータが報告された。何らかの汚染物が検出されたデータは 3,753 件あり、検出率は 1.9%であった。また、試料数を基本とした検出率は 21.6%であった。農薬・動物薬等の意図的汚染物のみ限定すると、検査数は 191,809 件、検出されたデータ数は 1,423 件で、検出率は 0.74%であり、検査試料数は 7,811、検出試料数は 855 で、検出率は 10.9%であった。

汚染物の検出率の高い食品は、魚類 (PCB 等環境汚染物)、オレンジ、レモン、グレープフルーツ等の柑橘類 (オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール、イマザリル等)、桜桃、バナナで、柑橘類の検出率は 50%程度であった。1 検体当たりにも多くの汚染物が検出された例とし

て、魚類で DDT 類, BHC, PCB, 水銀, カドミウム, ヒ素等の環境汚染物が 10 数種以上検出された例が数件あった。日本茶葉・ウーロン茶葉のような茶葉類は農薬の複数残留が検出され最大 5 種類が検出された。検出される農薬は多岐にわたっている。野菜果物類では、柑橘類にイマザリル, オルトフェニルフェノール, チアベンダゾール, 2,4-D が検出される試料が多かった他に、日本なしに複数農薬残留が検出された例がみられた。

2. 必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究

EMS 発生に関連する Peak X と呼ばれる一群の不純物が存在することは既に知られていた。Klarskov らは LC-ECD、LC-MS、さらに LC-MS/MS 法を用いて分析を実施し、Peak X の構造が、4,5-tryptophan-dione (Trp-4,5D) であること明らかにした。本物質は、店頭販売されていた 6 種の 5-OHTrp 製品全てに含まれ、抗うつ剤としての 5-OHTrp と Trp の臨床的な有用性は現在のところ限られていると結論している。1981 年にスペインで起きた TOS の発生から 20 年目を迎え、20 年間に俯瞰した報告がなされている。食糧を製造、供給する際の管理規制システムに欠陥があった場合は、先進国においてさえ、大きな事件になりうる例である。製造工程を変更することが何をもたらすかを十分に考えないと、L-tryptophan 製品による EMS 発症を招いたりする。リスクは管理規制システムが充分でない途上国ではさらに大きい。科学委員会から、TOS 起因物質の同定、毒性と作用様式の評価、病因の立証、ならびに後期に

出現してくる身体への影響等に関して、報告書が提出された。それによれば、① TOS 発症後期での死亡率の上昇は無い、②生存者では、慢性症状が優位に発現する、③動物での再現はできていない、④血清中の可溶性 IL-2 受容体濃度の上昇が認められる、⑤現状における最有力起因物質の候補は、3-(N-phenylamino)-1,2-propanediol(PAP)の脂肪酸エステルとされている。

TOS の動物モデルに関してのレビューがあり、有毒油のテストや起因物質の同定に有効な系統や種として、NZB マウス hybrid, MRL/lpr, SJL/J の strain、さらに好酸球増多を呈するトランスジェニックマウスモデルも使える。ラットでは、Brown Norway が最も適当である。遺伝的な下地のあるビーグル犬も候補であり、ミンク、フェレット(ケナガイタチ)をはじめとした他の外来種も有毒油をテストする際の有効な候補になる可能性がある。

3. かび毒試験法の改良に関する研究

3 種類のパツリン抽出法を比較した結果、酢酸エチルを用いる AOAC 法によって良好な回収率が得られた。GC/MS 及び LC/MS による確認法を検討した。GC/MS 法では試料をシリル化する必要があるが、定量・定性に優れている。LC/MS 法では、定量用の試料をそのまま使用できる利点があり、定量性について検討中である。

市販されている 4 種のオクラトキシン用イムノアフィニティーカラムの性能を評価したところ、水洗浄を PBS 洗浄に変更することにより、全てのカラムで 90%

以上の回収率が得られた。生コーヒー豆及び焙煎コーヒー豆においては妨害ピークが多いが、洗浄法の改良により妨害を除くことができた。他にも種種の改良を加え分析法を確立し、妥当性確認を実施する予定である。

4. PCB 及び水銀試験法の開発に関する研究

PCB 分析 魚について、新たに確立した方法と従来法による定量値を比較検討した。その結果、比較的近い値を示し、両者は数 ppb～サブ ppm の濃度範囲で良好な相関関係を示した。

水銀試験法

魚類を用いて、還元気化原子吸光法による総水銀分析法の評価を行った。添加回収試験 (n=6) の結果、総水銀の添加回収率は 98% (変動係数は 4.5) と良好な結果が得られた。

キャピラリーカラムを用いてメチル水銀のカラム分離及びピーク形状等を検討した結果、メチル水銀測定に十分適用できることが明らかになった。検量線も 0.05ppm～0.1ppm の範囲で良好な直線性 ($R^2=0.9999$) が得られた。魚試料についてパックドカラム法及びキャピラリーカラム法によりメチル水銀を定量した結果、両測定値の相関係数はマグロで $R^2=0.999$ 、その他の魚種で $R^2=0.955$ で、キャピラリー法は従来法 (公定法) とよく一致した。

日本で常食されている 4 種類 (インドマグロ、キハダマグロ、メバチマグロ、ホンマグロ) のマグロについて総水銀及びメチル水銀を測定した。メチル水銀/総水銀比 (%) の平均値はインドマグロ 87%、

キハダマグロ 79%、メバチマグロ 79%、本 (クロ) マグロ 73% で、総水銀の 70% 以上がメチル水銀であることが確認できた。

マグロ中の水銀及びメチル水銀濃度と、国民栄養調査によるマグロ類摂取量から、水銀・メチル水銀の一日摂取量および週当たり摂取量を推定した。どの年齢グループも、平均値・95% タイルともに FAO/WHO の PTWI $3.3 \mu\text{g}/\text{kg}/\text{week}$ を越えていないが、妊娠中女性のグループ及び 6 歳以下の子供の 95% タイル値は EPA の勧告値を越えていた。

D. 結論

1. 日常食の汚染物質摂取量及び汚染物モニタリング調査研究

10 機関の協力の下に行われた日常食の汚染物質摂取量調査研究の結果、食品中有機塩素系農薬、PCB、有害金属等の摂取量は、例年通りであり、特に増加した汚染物は見られなかった。

鉛摂取量の信頼性保証のために、鉛分析の技能試験を実施した。

汚染物モニタリング調査においては 45 機関からのデータを収集しデータベース化するとともに、一部を WHO に送付し、国際的調査に協力した。これらのデータから、我が国における、食品の化学汚染状況が明らかとなり、食品の安全性保証の基礎的データとなった。

2. 必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究

5-OHTrp 製品に含まれる不純物が神経毒作用を持つ 4,5-tryptophan-dione であると決定された。5-OHTrp には一定の抗う

つ効果は認められたが、本不純物が EMS 発症に関わった L-tryptophan 製品中にも検出されていることから、類似する疾患の発生が危惧されている。

自己免疫様疾患を自然に発症するマウスへの有毒油の投与は急性期の TOS 症状に類似する徴候の出現を有意に早めるが、A.SW 系統(H-2s)マウスへの投与では、無影響であった。この結果は、事故油のマーカである脂肪酸アニリドが TOS の起因物質ではなく、遺伝的感受性を持つ対象者における、増悪因子であることを示唆するものと思われる。

EMS や TOS に関して得られた知見をベースに、製品の厳密な評価を実施することにより、今後、同様な事故を未然に防止し、国民の安全な食生活に寄与することができると考えられる。しかしながら、両者の発症要因に関しては、未だ十分に解明できていないのが実情である。

3. かび毒試験法の改良に関する研究

パツリンの抽出・精製法として、最近報告された AOAC 法が適当であった。しかし、濃度が低い場合は固相カラムを用いる方法も有効であった。定量法として HPLC 法、確認法として GC/MS 法及び LC/MS 法を検討した。

オクラトキシンの分析には、現在のところイムノアフィニティー法が最もすぐれているが、試料により回収率が低くなる場合があり、改良を加えた。

4. PCB 及び水銀試験法の開発に関する研究

魚試料での検討の結果、若干定量値が高めになる傾向があったがキャピラリー GC/MS 法は従来のパックドカラム

GC/ECD 法に代わる PCBs 測定法として適用可能との見通しが得られた。

なお、今回興味深い知見として、チヌおよびハモでは他の魚種より六・七塩化ビフェニルの組成比が高い傾向が認められた。特にハモでは HxCB-155 と HpCB-184 の組成比が顕著に高い特徴的なパターンが認められた。このような細かい異性体組成の解析が容易である点はキャピラリー GC/MS 法の長所であり、本法はより詳細な PCBs 汚染の解明および関連研究の発展に寄与するものと期待される。

メチル水銀については、従来法のパックドカラム ECD/GC 法よりより精密なキャピラリー GC/MS 法を開発した。従来法との比較検討の結果、両分析法の間に高い相関が認められた。

日本で常食されている 4 種類（インドマグロ、キハダマグロ、メバチマグロ、ホンマグロ）のマグロについて総水銀及びメチル水銀を測定した。各マグロのメチル水銀濃度の平均値は、インドマグロ（10 試料）1.06 mg/kg(0.68~2.0)、キハダマグロ（26 試料）0.24 mg/kg(0.05~0.46)、メバチマグロ（11 試料）0.96 mg/kg(0.41~2.3)、ホンマグロ（12 試料）0.99 mg/kg(0.29~4.2)であった。

E. 研究発表

1. 論文発表

1. T.Tanaka, A.Yoneda, Y.Sugiura, S.Inoue, M.Takino, A.Tanaka, A.Shinoda, H.Suzuki, H.Akiyama, and M.Toyoda, An application of liquid chromatography and mass spectrometry for determination of aflatoxins. *Mycotoxins*, **52**, 107-113, 2002

2. 穂山浩, 田中俊嗣, 中島正博, 藤田和弘, 里山俊哉, 三浦嘉巳, 米谷民雄, 厚生省アフラトキシン試験法の複数機関による評価研究, 日本食品化学会誌, 9, 120-124, 2002

3. Shinjiro Hori, Kazuo Akutsu, Hajime Oda, Hiroyuki Nakazawa, Yasuhiko Matsuki, Tsunehisa Makino, Development of an analysis method for polybrominated diphenyl ethers and its application to their detection as pollutions in human mother's milk, Organohalogen Compounds 58, 245-248(2002)

4. 桑原克義、小西良昌、堀伸二郎、HRGC/HRMS (4 塩化～7 塩化ビフェニル全異性体) 分析 — 魚類と母乳脂肪について —、大阪府立公衛研所報、第 40 号 (2002)

分 担 研 究 報 告 書

日常食の汚染物摂取量及び汚染物モニタリング調査研究

松田 りえ子

厚生労働科学研究費補助金（食品・化学物質安全総合研究事業）
分担研究報告書
平成14年度

日常食の汚染物質摂取量及び汚染物モニタリング調査研究

分担研究者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部室長

研究要旨

国内に流通している食品に含まれる汚染物質の濃度，及び食事を介した汚染物質の摂取量を明らかにすることを目的として，全国の衛生研究所の協力を得て，汚染物モニタリング調査と，マーケットバスケット方式による汚染物摂取量調査を実施した。また，得られた摂取量の信頼性保証のため，特に機関間の変動の大きい鉛について，標準試料を用いた技能試験を実施した。

汚染物モニタリングにおいては，全国50カ所での食品中汚染物検査データ20万件を収集し，食品中の汚染物の検出率，複数の汚染物による汚染状況を調査した。汚染物摂取量調査では，全国十カ所で各食品を通常の調理方に従って調製したトータルダイエット試料を調製し，その汚染物濃度を測定して，1日当たりの汚染物摂取量を推定した。

汚染物摂取量調査協力研究者

酒井洋，土田由里子（新潟県保健環境科学研究所），永田知子，長谷川康行（千葉県衛生研究所），日高利夫，佐藤直之（横浜市衛生研究所），田村征男（名古屋市衛生研究所），堀伸二郎，桑原克義（大阪府立公衆衛生研究所），小嶋美穂子（滋賀県立衛生環境センター），熊谷洋，森重徹洋（山口県環境保健研究センター），塚本武，西岡千鶴，野崎香織（香川県環境保健研究センター），玉那覇康二，照屋菜津子（沖縄県衛生環境研究所）

汚染物モニタリング調査協力機関

北海道立衛生研究所
札幌市衛生研究所

青森県環境保健センター
岩手県環境保健研究センター
宮城県保健環境センター
仙台市衛生研究所
山形県衛生研究所
福島県衛生研究所
栃木県保健環境センター
群馬県衛生環境研究所
埼玉県衛生研究所
神奈川県衛生研究所
横浜市衛生研究所
横須賀市衛生試験所
新潟県保健環境科学研究所
新潟市衛生試験所
富山県衛生研究所
石川県保健環境センター
福井県衛生環境研究センター

山梨県衛生公害研究所
長野県衛生公害研究所
岐阜県保健環境研究所
静岡県環境衛生科学研究所
三重県科学技術振興センター
滋賀県立衛生環境センター
京都府保健環境研究所
京都市衛生公害研究所
堺市衛生研究所
神戸市環境保健研究所
姫路市環境衛生研究所
尼崎市立衛生研究所
奈良県保健環境研究センター
和歌山市衛生研究所
鳥取県衛生環境研究所
島根県保健環境科学研究所
岡山県環境保健センター
広島県保健環境センター
徳島県保健環境センター
香川県環境保健研究センター
愛媛県立衛生環境研究所
高知県衛生研究所
佐賀県衛生薬業センター
長崎県衛生公害研究所
宮崎県衛生環境研究所
沖縄県衛生環境研究所

A 研究目的

近年、内分泌かく乱化学物質をはじめ種々の化学物質の環境・食品汚染、及びヒトにたいする曝露や健康影響に関する国民の不安が広がり、社会的関心が高まっている。これら化合物のヒトへの曝露はその90%以上が食事を介していると考えられており、食品中の有害物質の量とその分布状態を明らかにして食品の安全性を確保することは、食品衛生における基本課題である。食品中の化学物質分布は非常に不均一であり、汚染状態を正確に把握するためには、多数の食品中の汚染物濃度データを全国的に継続的に収集し、解析しなくてはならない。また、食品中の

汚染物へのヒトの曝露状態を把握するためには、単に個々の食品の濃度のみならず、日本人がその食品をどのくらい食べているかも考慮しなければならない。また、食品を調理加工した場合の汚染物レベルの変化も考慮する必要がある。日常的に摂取される食品の形態に基づいた推定が必要である。前者の目的のために、汚染物モニタリング研究、後者の目的のためにマーケットバスケット方式による汚染物摂取量調査研究を行った。

B. 研究方法

1) 汚染物摂取量調査 全国10カ所でマーケットバスケット方式によるトータルダイエツト試料を調製した。各食品の摂取量は、国民栄養調査の結果によつた。各地の小売店から食品を購入し、茹でる、焼く等の一般的な調理を行つてから、一日摂取量に従つて混合して試料とし、重金属、農薬等の汚染物濃度を測定した。濃度と食品の摂取量から、人1日あたりの食事からの汚染物摂取量を推定した。

また、鉛の摂取量は機関間のバラツキが大きく、これが各地域の食材の差によるものか、分析能力の差によるものかを明らかにするために、共通の標準試料を分析して、試験室間の分析値の変動の程度を調査した。

2) 汚染物モニタリング調査 全国45カ所の地方衛生研究所から食品中の汚染物分析データを収集した。収集はあらかじめ入力フォームを入れたフロッピーディスクに入力する形式で行つた。入力用フォームには、誤入力をチェックするプログラム(Microsoft Excel VBA)を含めておき、各協力者があらかじめ誤入力をチェックした後に送付し、無効なデータが入らないようにした。

国立医薬品食品衛生研究所食品部に

送付されたデータは再度エラーチェックを行い集計した後、食品部サーバー上に構築したデータベースに追加した。

C. 研究結果

1) 汚染物摂取量調査

Table 1 に全参加機関から報告された、ヘキサクロロシクロヘキサン (HCH)類, DDT類, ディルドリン, ヘプタクロル, HCB, PCB, 有機リン系農薬類 (マラチオン, MEP, ダイアジノン), 金属類 (鉛, カドミウム, ヒ素, 水銀, 銅, マンガン, 亜鉛) の総摂取量の1999~2002年の年次推移を示す。代表値として, 10機関の平均値 (mean)と中央値 (median)を示した。平均値については, NDの場合に濃度0とした場合 (ND=0)と, 定量下限の1/2の濃度とした場合 (ND=1/2LQ)の2種類を示した。 α HCH, β HCH, 総HCHの平均値には若干の減少傾向が見られるが, 検出した機関は少なく, 中央値はNDが多い。DDT類については, 最も濃度の高いp, p'-DDEについて, 平均値, 中央値ともに減少傾向が見られた。ディルドリン等の他の塩素系農薬及びPCBについては大きな変化は見られなかった。有機リン系農薬3種類については, 2001年度は全てNDであったが, 本年度はマラチオンを検出した機関が1カ所, MEPを検出した機関が2カ所あった。金属類は例年と同程度の値であった。

また, 表には含まれていないが, 各機関が自主的に分析したクロロピリホスが高率で検出された。

Table 2 に, 食品群別摂取量を示す。また, Figure 1 には汚染物毎にグラフで示した。HCH, DDT, PCB, Hg, As, Zn は, 魚介の群からの摂取が多く, 他の金属は米の群からの摂取が多かった。

2) 鉛分析技能試験

試料として NIST 製標準試料 RM

8433 を用いた。本試料は, 粉碎均一化した Corn Bran であり, 植物性食品と類似した試料である。RM8433 の認証値を Table 3 に示す。目的とする鉛の認証値は $0.140 \pm 0.034 \text{mg/Kg}$ であった。汚染物摂取量調査協力機関 10カ所の内, 8カ所から結果が報告された。結果を, Table 4 及び Figure 2 に示した。これらの結果から, 統計量の計算を行ったところ,

平均値	SD	RSD
0.136mg/kg	0.056mg/kg	41.5%

が得られた。平均値は認証値の範囲 $0.106 - 0.174 \text{mg/kg}$ 内であったが, RSD はやや大きい結果となった。

報告値平均値と SD, 及び認証値と報告値の SD から, 参加各機関の z スコアを求めた結果を Table 4 に示す。最も高い値を報告した機関は, いずれの方法でもスコアが 2 以上となった。

トータルダイエットスタディから推定された鉛の摂取量の機関間の変動は 66%RSD 程度であり, 分析値の機関間の再現性が向上すれば, 推定値の変動もやや小さくなることが期待される。

3) 汚染物モニタリング調査

本年度は 199,338 件のデータが報告され, 2002 年 3 月現在食品部サーバーには約 329 万件のデータが保存されている。

何らかの汚染物が検出されたデータは 3,753 件あり, 検出率は 1.9%であった。平成 13 年度は 2.5%, 平成 12 年度は 3.0%, 平成 11 年度は 2.8%であった。また, 報告されたデータの総試料数は 10,186 何らかの汚染物が検出された試料は 2,204 あった。これより, 試料数を基本とした検出率は 21.6%となる。平成 13 年は 24%, 平成 12 年度は 32.1%, 平成 11 年度は 30.2%で

あった。以上の結果から、若干検出率が低下している傾向がみられる。検査された汚染物は 435 種類であった。

農薬・動物薬等の意図的汚染物のみに限定すると、検査数は 191,809 件、検出されたデータ数は 1,423 件で、検出率は 0.74% であり、検査試料数は 7,811、検出試料数は 855 で、検出率は 10.9% であった。

データ全体での検出率が、農薬等の意図的汚染物の検出率が高いのは、農薬以外の PCB 等の環境汚染物質、カドミウムのような金属の検査では、検出率が非常に高いからである。農薬等に限定しても、食品の 10% は何らかの農薬が残留していることが示された。

検査数の多い食品を Table 7 に示す。牛肉、卵、豚肉、鶏肉、牛乳等の動物性食品が上位を占めており、過去 3 年間同様の傾向にある。植物性食品で検査数の多いものは、キュウリ、イチゴ、トマト、玄米、なす、ブロッコリー、グレープフルーツ、日本なし、バナナ、ホウレンソウ等であった。この傾向も過去 3 年間ほぼ同じであるが、キュウリ、トマト、イチゴ、ブロッコリーの順位が上昇傾向にあり、井戸水、牡蠣、白菜の検査は減少している。

汚染物の検出率の高い食品は、魚類 (PCB 等環境汚染物)、オレンジ、レモン、グレープフルーツ等の柑橘類 (オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール、イマザリル等)、桜桃、バナナで、柑橘類の検出率は 50% 程度であった。

1 検体当たりによくの汚染物が検出された例の一部を Table 8 に示す。魚類では、DDT 類、BHC、PCB、水銀、カドミウム、ヒ素等の環境汚染物が 10 数種以上検出された例が数件あった。日本茶葉・ウーロン茶葉のような茶葉類は農薬の複数残留が検出され最大 5 種類が検出された。検出される農薬は

多岐にわたっている。野菜果物類では、柑橘類にイマザリル、オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール、2,4-D が検出される試料が多かった他に、日本なしに複数農薬残留が検出された例がみられた。

検査数の多い汚染物を Table 9 に示す。クロルピリホス、マラチオン、フェニトロチオン、ダイアジノン等の有機リン系農薬、ペルメトリン、シペルメトリン等のピレスロイド系農薬の検査数が多い。

一方検出率の高い汚染物は、水銀、カドミウム、PCB、トリブチルスズ、ヒ素等で、これらは 30% 以上と高率で検出されている。次いで、鉛、クロム、砒素等の有害金属、イマザリルが 20% 以上の検出率であった。検査数の多いクロルピリホス等の農薬の検出率は、最も高いクロルフェナピルでも 7% 程度で、大部分は 2% 以下であった。

D. 結論

10 機関の協力の下に行われた日常食からの汚染物質摂取量調査研究 (トータルダイエットスタディ) の結果、食品中有機塩素系農薬、PCB、有害金属等の摂取量は、例年通りであり、特に増加した汚染物は見られなかった。また、鉛分析の技能試験を実施した結果、機関間の RSD がやや大きく、鉛摂取量の変動の要因となっている可能性が示唆された。しかし、実際の摂取量の変動は、分析の変動よりも大きく、調製した試料の濃度変動が主たる原因と考えられる。

汚染物モニタリング調査においては 45 機関からのデータを収集しデータベース化するとともに、一部を WHO に送付し、国際的調査に協力した。農薬等の意図的汚染物の検出率は、試料数を基準として 10.9% であり、過去 4 年間で最低であった。また、徐々に低

下している傾向が見られた。

3カ所の研究協力機関からの依頼により、データベースからデータを検索して、平均値、中央値、パーセンタイル値を提供した。

E. 研究発表 特になし

Table 1 汚染物摂取量年次推移 LQ=各機関独自 単位 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$

YEAR	MEAN										MEDIAN						ADI (FAO/WHO) $\mu\text{g}/50\text{kg}$ mg/kg
	1999		2000		2001		2002		1999	2000		2001	2002				
	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	10	10	10	10	9				
機関数	10	10	10	10	10	10	9	9	10	10	10	10	9				
α -HCH	0.023	0.102	0.008	0.096	0.023	0.107	0.013	0.105	0.004	0	0	0	0				
β -HCH	0.027	0.123	0.022	0.118	0.025	0.121	0.013	0.106	0	0	0	0	0				
γ -HCH	0.016	0.095	0.002	0.090	0.003	0.091	0.008	0.102	0	0	0	0	0	0.008			
δ -HCH	0.001	0.087	0	0.098	0	0.090	0.000	0.094	0	0	0	0	0				
total-HCH	0.067	0.170	0.032	0.160	0.051	0.172	0.033	0.153	0.025	0.005	0.010	0.010	0	0.0125			
p,p'-DDT	0.057	0.154	0.062	0.165	0.038	0.143	0.059	0.161	0.038	0.052	0.039	0.050	0.050				
p,p'-DDE	0.291	0.381	0.258	0.342	0.244	0.328	0.152	0.244	0.290	0.239	0.204	0.138	0.138				
p,p'-DDD	0.056	0.155	0.036	0.142	0.044	0.150	0.045	0.155	0.064	0.035	0.028	0.046	0.046				
o,p'-DDT	0.020	0.124	0.014	0.121	0.012	0.195	0.020	0.204	0	0	0	0	0				
total-DDT	0.431	0.562	0.350	0.518	0.338	0.557	0.275	0.479	0.436	0.388	0.308	0.259	0.259	0.005			
Dieldrin	0.066	0.133	0.037	0.214	0.014	0.199	0.029	0.217	0.019	0.005	0.015	0	0	0.0001			
Hep.Epoxyde	0.135	0.074	0.014	0.100	0.039	0.130	0.021	0.119	0	0	0	0	0	0.0001			
HCB	0.018	0.083	0.015	0.100	0.014	0.135	0.006	0.133	0.011	0	0	0	0	*0.0006			
PCB	1.00	1.43	0.71	2.13	0.748	1.450	0.554	1.339	0.65	0.39	0.49	0.60	0.60	**0.005			
Malathion	0.084	0.957	0.009	1.407	0	1.354	1.032	2.407	0	0	0	0	0	1000 0.02			
MEP	0.003	0.737	0.010	0.849	0	0.912	0.058	0.991	0	0	0	0	0	250 0.005			
Diazinon	0.019	0.761	0	0.849	0	0.912	0.000	0.946	0	0	0	0	0	100 0.002			
P b	28	29	18	20	22	23	21	24	19	11	21	23	23				
C d	28	28	20	21	29	30	26	27	27	20	28	26	26				
H g	9.7	10.4	6.8	8.1	7.0	8.7	8.8	9.5	9.4	6.8	6.9	8.2	8.2				
A s	284	287	167	170	157	160	181	184	232	130	112	175	175				
C u	1219	1220	963	1085	1213	1213	1150	1152	1103	1038	1142	1126	1126				
M n	3188	3190	3422	3399	3456	3457	3327	3327	3319	3358	3639	3071	3071				
Z n	8535	8536	8161	8790	8498	8498	8415	8415	8819	8266	8579	8500	8500				

*:withdrawn **:Japanese standard

Table 2 汚染物摂取量食品群別比較表 ND=0

汚染物	ND=0													LQ=各機関独自		単位=μg/man/day	
	I 米	II 雑穀・芋 砂糖・菓子	III 油脂	IV 豆・豆加工品	V 果実	VI 野菜	VII 嗜好品	VIII 魚介	IX 肉・卵	X 乳・乳製品	XI 加工食品	XII 飲料水	XIII Total	XIV	XV		
α-HCH	0	0	0	0	0	0	0	0.012	0.0005	0.00022	0.00022	0	0	0.013			
β-HCH	0	0	#####	0	0	0	0	0.006	0.0061	0.00032	0	0	0	0.013			
γ-HCH	0	0	0.0054	0.0026	0	0	0	0	0	0	0	0.0001	0	0.008			
δ-HCH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			
Total-HCH	0	0	0.0054	0.0026	0.000	0	0	0.008	0.016	0.00052	0	0.0003	0	0.033			
p,p'-DDT	0	0	0	0	0	0.0077	0	0.051	0	0	0	0	0	0.059			
p,p'-DDE	0	0	0	0	0	0	0	0.100	0.020	0.031	0.00020	0	0	0.15			
p,p'-DDD	0	0	0	0	0	0	0	0.045	0	0	0	0	0	0.045			
o,p'-DDT	0	0	0	0	0	0	0	0.017	0	0	0.00020	0	0	0.020			
Total-DDT	0	0	0	0	0	0.0077	0	0.213	0.020	0.031	0	0	0	0.28			
Dieldrin	0	0	0	0	0	0.019	0	0.009	0	0	0	0	0	0.029			
Hep. Epoxide	0	0	0	0	0	0.018	0.002	0.001	0	0	0	0	0	0.021			
HCB	0	0	0	0	0	0.0010	0	0.005	0	0.00006	0	0	0	0.006			
PCB	0	0	0	0	0	0	0	0.518	0.041	0	0	0	0	0.554			
Malathion	0	0	0	0	0	1.03	0	0	0	0	0	0	0	1.03			
MEP	0	0	0	0	0.0107	0.047	0	0	0	0	0	0	0	0.058			
Diazinon	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.00			
Pb	10.26	2.00	1.04	0.60	0.42	0.69	1.67	1.11	1.02	0.68	0.272	0.03	0.03	21			
Cd	10.76	2.46	0.31	0.11	1.15	0.87	3.42	4.134	0.61	0.14	0.036	0.00	0.00	26			
Hg	0.68	0.08	0.01	0.0033	0.04	0.011	0.035	7.537	0.32	0.02	0.009	0.00	0.00	9			
As	12.77	2.64	0.57	0.09	0.73	0.31	66.27	92.66	1.47	0.32	0.584	0.36	0.36	181			
Cu	369.53	174.92	43.93	2.36	137.20	58.11	79.77	92.26	69.34	23.14	5.402	1.88	1.88	1150			
Mn	1086.19	464.45	93.94	2.63	450.13	108.96	257.14	518.82	19.87	6.26	18.700	14.45	14.45	3327			
Zn	2365.40	696.88	140.72	20.45	642.46	93	396	800.95	2229.72	505.81	21.598	16.499	16.499	8415			

Table 3 RM8433 の認証値

元素	濃度(mg/Kg)	元素	濃度(mg/Kg)
イオウ	860 ± 150	バリウム	2.40 ± 0.52
マグネシウム	818 ± 59	臭素	2.3 ± 0.5
カリウム	566 ± 75	アルミニウム	1.01 ± 0.55
ナトリウム	430 ± 31	ルビジウム	0.5 ± 0.3
カルシウム	420 ± 38	モリブデン	0.252 ± 0.039
リン	171 ± 11	ニッケル	0.158 ± 0.054
塩素	31 ± 21	鉛	0.140 ± 0.034
亜鉛	18.6 ± 2.2	セレン	0.045 ± 0.008
鉄	14.8 ± 1.8	ヨウ素	0.026 ± 0.006
ストロンチウム	4.62 ± 0.56	カドミウム	0.012 ± 0.005
ホウ素	2.8 ± 1.2	バナジウム	0.005 ± 0.002
マンガン	2.55 ± 0.29	水銀	0.003 ± 0.001
銅	2.47 ± 0.40		

Table 4 鉛分析技能試験結果

	平均 mg/Kg	SD	n
RM	0.106-0.174		
A	0.046	0.004	2
B	0.119	0.007	4
C	0.123	-	1
D	0.125	0.025	3
E	0.132	0.003	5
F	0.133	0.01	5
G	0.161	0.006	5
H	0.25	0.025	4