

20031208

## 厚生労働科学研究補助金

### 食品安全確保研究事業

## 食品中の有害物質等の評価に関する研究

平成15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 松田りえ子

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

I	総括研究報告	
	食品中の有害物質等の評価に関する研究	1
	松田りえ子	
II	分担研究報告	
	1 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	
	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	25
	米谷 民雄	
	3 かび毒試験法の改良に関する研究	31
	小西 良子	
	資料 パツリン試験法（告示法）	
	4 PCB及び水銀試験法の開発に関する研究	47
	堀 伸二郎	

# 総括研究報告

食品中の有害物質等の評価に関する研究

松田 りえ子

平成 15 年度 厚生労働科学研究費補助金（食品安全確保研究事業）

## 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、全国十カ所て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ント試料を調製し、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。汚染物モニタリング調査研究においては、全国46カ所ての食品中汚染物検査データ22万件を収集し、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明らかにした。2002年度から2003年度までに公表された好酸球増多筋肉痛症(EMS)および有毒油症(TOS)に関する論文をまとめた。EMSに関しては、Tryptophanやミネラル油の摂取と関係か無いEMSの症例報告かなされていた。一方、有毒油症に関しては、1981-1995年の間に発症した20,000人を超す被害者を対象としたcohort研究かなされ、予後決定因子ならびにTOS患者に好発するCarpal tunnel syndrome(手根管症候群)との関連性が調べられていた。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か予定され我が国でも平成16年6月からリンコ果汁における規格基準か施行されるパツリンと、近い将来コーデックス委員会において規制値か設定される予定であるオクラトキシンAの公定試験方開発を目的とした。パツリン試験法の妥当性試験は検査対象品目のリンコシェースを用いて11機関て行った。この成果をもとに平成16年6月に施行されるパツリンの告示法を作成した。オクラトキシンAについては、生コーヒー豆、コーングリノツ、玄小麦、干しふとうを対象に評価をおこない、食品の種類によって適当な方法を選択する必要があることか示された。PCB試験法の開発に関する研究においては、アルカリ分解、フロリシルカラム精製/キャピラリーカラム-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、トータルダイエントステーイー試

料中の PCBs 異性体分析を行った。PCBs の一日摂取量を 80 年代(1982-1988 年)と 90 年代(1992-1999 年)に分けて比較したところ、各々の平均値は 2.8 $\mu$ g/日および 1.4 $\mu$ g/日となり、PCBs 汚染の低下傾向が認められた。また、PCBs に占める高塩化物(6・7 塩化物の合計)の割合は 80 年代(42-50%, 平均 46%)より 90 年代(48-59%, 平均 54%)の方が全体的に高く、高塩素化物主体の汚染傾向が強まっていることが示唆された。メチル水銀については、従来法のパノクトカラム ECD/GC 法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。日本で食されている 6 種類(銀ダラ、アラスカメヌケ、本メヌケ、キンメダイ、トチサメ、シロサメ)の魚類について総水銀及びメチル水銀を測定した。

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)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、それにより国民の安全な食生活に寄与することを目的とした。

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、発がん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。カビ毒

は食品に汚染しヒトや産業動物に健康被害をおこす化合物である。パツリンはおもにリンゴシユースに汚染するカビ毒であり、すでにコーデックス委員会において規制値が設定されており、我が国でも平成16年6月からリンゴ果汁における規格基準が施行される。オクラトキシンは穀類、ワイン、ビール、トライフルーツ等に汚染し、近い将来コーデックス委員会において規制値が設定される予定であるかび毒である。本年度はこれらのカビ毒の試験法を開発し、ハリテーションを行うことが目的である。食品の本研究の成果は公定試験法として生かされ、食品汚染量および摂取量資料として我が国のかび毒のリスク評価に重要な役割を果たすこととなる。

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、パノクトカラム/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、測定の情報性の確保に関する手法を確立する。

さらに、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6種類（銀ダラ、アラスカメヌケ、本メヌケ、キンメダイ、トチサメ、シロサメ）の魚類について総水銀及びメチル水銀を測定した。

## 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タイエント試料を調製した。各食品の摂取量は、国民栄養調査の結果によった。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。汚染物モニタリング調査では、全国46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、食品部サーハ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

2002～2003年度の間に発表されたEMSおよび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、11報に到達することかてきた。その中で、スペイン語の論文で且つ英文要旨から重要とは思われなかった論文および過去の論文をまとめた総説については、本報告書には含めず、残りの論文について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

パツリンの試験法のコラホレーションスタティは、自然汚染リンゴシユース試料および2濃度の添加回収試験用リンゴシユース試料を用いて行った。抽出精製法はAOAC995.10法、AOAC2000.2法およびケムエルート前処理カラム法の3方法を行った。測定はUV検出器を用いたHPLC法で

行った

オクラトキシンAの試験法のインターラポラトリーバリテーションは、生コーヒー、コーンクリノツ、小麦玄麦、干しふとうを試料とした。生コーヒー、コーンクリノツ、小麦玄麦はあらかじめオクラトキシンAの汚染がないことを確認し、2濃度の添加回収試験に供した。干しふとうは既知の自然汚染試料を用いた。抽出精製法としてイムノアフィニティー法および多機能カラム法の2方法を行った。測定は蛍光検出器を用いたHPLC法で行った。

#### 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、従来法のパノクトカラム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ヘンゼン抽出-システイン転溶-塩酸酸性ヘンゼン再抽出/パノクトカラム-ECD-GC(公定法)か一般的に行われているか、パノクト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、日本で食用とされている6種類(銀ダラ、アラスカメヌケ、本メヌケ、キンメダイ、トチサメ、シロザメ)の魚類34試料中の水銀およびメチル水銀濃度を測定した。

### 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質モニタリング調査研究

汚染物質摂取量調査の結果、HCH類の中で摂取量の多いβHCHの2003年の平均値は2000

年、2001年より若干低下しているか、総HCHには変化は認められない。総DDTの平均値は2002年まで減少傾向がみられたか、2003年はやや増加した。一方中央値は減少傾向を示している。DDT類中で最も摂取量の大きいp,p'-DDEについても、総DDTと同様の傾向が見られた。ディルト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、マラチオン及びMEPが検出された。検出されたのは、いずれも13群(加工食品)であった。また、クロルピリホスメチル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。

汚染物質モニタリング調査においては、226,830件のデータが報告された。何らかの汚染物質が検出されたデータは6,317件あり、検出率は2.8%であった。また、試料数を基本とした検出率は20.0%であった。農薬・動物薬等の意図的汚染物質のみに限定すると、検査数は214,523件、検出されたデータ数は2,821件で、検出率は1.32%であり、検査試料数は10,302、検出試料数は1,144で、検出率は11.1%であった。

汚染物質の検出率の高い食品は、魚類(PCB等環境汚染物質)、オレンジ、レモン、クレープフルーツ等の柑橘類(オルトフェニルフェノール、チアヘンタゾール、イマサリル等を検出)であり、柑橘類の検出率は50%程度であった。また、農薬類の検出率が高い試料食品は、柑橘類の他、チンゲンサイ(38%)、こまつな(31%)、ピーマン(26%)、西洋なし(24%)、未成熟えんとう(24%)等であった。シペルメトリンはチンゲンサイ21試

料中7試料,こまつな45試料中5試料から検出された1検体当たり多くの農薬が検出された作物は,枝豆,未成熟インゲン,桜桃,西洋なし,リンゴであった。また,未成熟インゲンでは10種類,ふとうて8種類という多数の農薬の同時残留例があった。検出される農薬は多岐にわたっていた。

検査数の多いクロルピリホス等の農薬の検出率は,最も高いメタミトホスでも8%程度で,大部分は2%以下であった。チンゲンサイ等で検出率の高かったシペルメトリンの検出率は,全体で43%であり,比較的高い値であった。平成14年度には,無登録農薬が販売されていたことが明らかになり,マスコミにも取り上げられた。これを受けて,無登録農薬であるカブタホールの検査数が増加した。

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

### 1 EMS

1989年のEMS1,345症例のうちの191症例(14%)はL-トリプトファン製品摂取歴が証明されていない。これら症例は,関連例に比へ,末梢浮腫,発赤,硬化症様皮膚病変,脱毛症および神経障害が目立つものの,好酸球数の増多や肺高血圧症等の肺病変が無いことから,予後は良いとされている。EMS患者総数の14%がL-トリプトファン摂取と無関係に発症しているという事実はあまり認識されておらず,興味を持たれる。

### 2 TOS

1981-1995年の間に発症し生存している全患者を対象にした予後決定因子,好発疾患,とりわけ手根管症候群(Carpal tunnel syndrome)との関連性が調べられている。20,084人から成るTOS患者団における男女

比は2:3,死亡例1,799人も女性優位であった。40歳以下の女性患者の生存期間が最も短く,合併疾患発症危険率(相対危険率,RR)も,肝疾患3.8,肺高血圧症3.19,運動神経障害2.24,肺感染1.54,および好酸球増多1.14の順で高かった。これら全TOS患者の中で40才以下の女性の予後が最も悪く,肝疾患や肺高血圧症で死亡する危険率が高いことを意味している。

TOSの早期にはコレステロール,クルコース,トリグリセリドのレベルの上昇が見られ,心血管系疾患の引き金になることから,背景となる危険因子が調べられている。35-65才のTOS患者1,862人を調査し,標準化発生危険率(SPR)を高血圧1.35,喫煙1.27,高コレステロール血症1.10と算出した。これらSPRの値は最重症TOS患者で有意に高値を示し,一般人口との比較においても有意に心血管系疾患が好発するとの結論を得ている。

手根管症候群についても関連性が調べられている。本症候群を1981-2001年の間に発症したTOS患者89人を,非発症TOS患者638人と比較調査し,多変量ロジスティック解析が実施され,各odds比が算出されている。神経障害のodds比は一般人口の本神経障害発症へのodds比より有意に高く,手根管症候群が神経障害を有するTOS患者に好発するとの結論を下している。

行動科学的ならびに精神神経学的障害の実態も調べられている。有毒油暴露は利き手,非利き手にかかわらず,双方の指の強さを低下させると共に,指やつま先の振動触知性閾値を有意に増大させた。加えて,神経心理学的症状が有意に増加し,とりわけ女性患者に中枢ならびに末梢神経学的変



化が多発している実態が指摘された

患者の機能、身体ならびに精神障害に関して、214人の患者に対するインタビューの結果から、運動関連障害の多発が示唆され、これら障害は加齢と共に増大し、若年男性に頻発する行動障害を除き、女性に頻発していた

### 3 かび毒試験法の改良に関する研究

パツリンの試験法のコラホレーションスタティの結果、3方法の分析値には統計学的な違いは認められなかったことから、最も時間的に短く、安価な試験法であるAOAC995 10法を基礎とした抽出精製法を公定法に採用した。なお、測定においては276nmの検出だけではパツリンと同じ溶出位置をもつ不純物が存在する場合があるため、290nmでの検出も検討した。その結果290nmでは、276nmで検出された不純物の吸収がほとんどなくなるため、良好なピークが得られることが明らかになった。この成果は、平成16年6月から施行されるパツリンの告示法の試験法となる

### 4 PCB及び水銀試験法の開発に関する研究

**PCB分析** アルカリ分解、フロリシロカラム精製/キャピラリーカラム-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た

確立した分析法により、トータルダイエツトスタティ法に基づき大阪地区で1982~2001年の期間に調製された14食品群のうち、PCBsの一日摂取量における寄与が大きい10群(魚介類)・11群(肉・卵類)・12群(乳製品)の長期冷凍保存試料(各群15検体、計45検体)中のPCBs異性体分析を実施した。PCBs(3-7塩化物、10-12群の合計)

の一日摂取量を80年代(1982-1988年)と90年代(1992-1999年)に分けて比較したところ、各々の平均値は2.8μg/日および1.4μg/日となりPCBs汚染の低下傾向が認められた。また、PCBsに占める高塩化物(6-7塩化物の合計)の割合については80年代(42-50%、平均46%)より90年代(48-59%、平均54%)の方が全体的に高い値となり、高塩素化物主体の汚染傾向が強まっていることが示唆された。なお、いずれの年においても最も摂取量が多かった異性体は2,2',4,4',5,5'-六塩化ヒフェニル(CB-153)であり、PCBsの9-15%を占めていた

### 水銀試験法

イワシを用いて還元気化原子吸光法による総水銀の添加回収実験(n=5)を行った。その結果、総水銀の回収率は94.4%であった。日本で食されている6種類(銀タラ、アラスカメヌケ、本メヌケ、キンメダイ、トチザメ、シロザメ)の魚類34試料中の総水銀濃度の平均値は銀タラ(7試料)0.22 mg/kg(0.04-0.47)、アラスカメヌケ(3試料)0.31 mg/kg(0.11-0.49)、本メヌケ(7試料)0.38 mg/kg(0.26-0.56)、キンメダイ(10試料)0.55 mg/kg(0.34-1.1)、トチサメ(3試料)0.47 mg/kg(0.33-0.69)、シロサメ(4試料)0.06 mg/kg(0.05-0.1)であった。メチル水銀濃度の平均値は、銀タラ(7試料)0.18 mg/kg(0.03-0.37)、アラスカメヌケ(3試料)0.21 mg/kg(0.08-0.31)、本メヌケ(7試料)0.27 mg/kg(0.17-0.45)、キンメダイ(10試料)0.48 mg/kg(0.27-0.83)、トチサメ(3試料)0.41 mg/kg(0.30-0.61)、シロサメ(4試料)0.05 mg/kg(0.04-0.08)であった。本結果からシロサメ以外の魚種では、メチル水銀が比較的高濃度含まれていることが明らかに

なった

ULBONHR-Thermon-Hg (0.53mm×15m) 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、本カラムは分離及びピーク形状等、メチル水銀測定に十分適用できることか明らかになった。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。

銀タラ、キンメダイ、サメ等計 34 試料について試料についてパノクトカラム法及びキャピラリーカラム法によりメチル水銀の定量を試みた。両測定値の相関係数は  $R^2=0.991$  でキャピラリー法は従来法（公定法）とよく一致した。この結果は、食品中のメチル水銀測定においてキャピラリーカラム-ECD-GC の可能性を示唆するものである。

#### 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。

汚染物モニタリング調査においては 46 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

EMS と TOS に関して、今年度はレトロ

スペクティブかつ cohort 研究が全てを占めた。EMS 患者の 14% が L-トリプトファンやミネラル油摂取に無関係であることはあまり知られておらず、おおまかな症状の一致は見られるものの、これらが同一疾患か否かは興味を持たれる。有毒油の摂取に伴う健康への影響は、女性、とりわけ 40 才以下に強く現れる。心血管系疾患や手根管症候群、運動機能障害や神経障害も TOS 被害者に好発し、身体的自立ならびに経済的自立への深刻な障害となっている。

##### 3 かひ毒試験法の改良に関する研究

パツリン試験法の妥当性試験は検査対象品目のリンコシユースを用いて 11 機関で行った。その結果、AOAC 995.10 法を基礎とした方法が経済的にも時間的にも最も公定法に適切であることが示された。この成果をもとに平成 16 年 6 月に施行されるパツリンの告示法を作成した。

##### 4 PCB 及び水銀試験法の開発に関する研究

アルカリ分解、フロリシルカラム精製/キャピラリーカラム-ガスクロマトグラフ/質量分析計(GC/MS)による PCB 異性体分析法により、長期冷凍保存トータルダイエント試料 10 群(魚介類)・11 群(肉 卵類) 12 群(乳製品)中の PCBs を分析した結果、PCB の汚染は低下傾向にあるか、高塩素化異性体の割合が増加していることが明らかとなった。

水銀については、還元気化原子吸光法による総水銀の添加回収実験 (n=5) を行った結果、総水銀の回収率は 94.4% であった。キャピラリーカラム (ULBONHR-Thermon-Hg (0.53mm×15m)) 分離及びピーク形状等、メチル水銀測定に十分適用でき

ることか明らかになった 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 パクトカラム法及びキャピラリーカラム法によりメチル水銀の定量を試みた 両側定値の相関係数は  $R^2=0.991$  でキャピラリー法は従来法(公定法)とよく一致した この結果は、食品中のメチル水銀測定においてキャピラリーカラム-ECD-GC の可能性を示唆するものである

日本で食されている6種類の魚類中の総水銀濃度の平均値は銀ダラ 0.22 mg/kg, アラスカメヌケ 0.31 mg/kg, 本メヌケ 0.38 mg/kg, キンメダイ 0.55 mg/kg, トチサメ 0.47 mg/kg, シロサメ 0.06 mg/kg であった  
メチル水銀濃度の平均値は、銀ダラ 0.18 mg/kg, アラスカメヌケ 0.21 mg/kg, 本メヌケ 0.27 mg/kg, キンメダイ 0.48 mg/kg, トチサメ 0.41 mg/kg, シロサメ 0.05 mg/kg であった

## E 研究発表

### 1 論文発表

1) Yoshimasa Konishi, Katsuyoshi Kuwabara, Shinjiro Hori, Continuous Monitoring of PCB Isomers in Human Breast Milk from 1973 to 2000 in Osaka, Japan, Organohalogen Compounds, 63, 441-444 (2003)

### 2 学会発表

1) 阿久津和彦, 桑原克義, 堀 伸二郎, 卓上GC/MSによる食品中のPCBs異性体分析 - パクトカラムGC/ECD法との比較-, 日本食品衛生学会第86回学術講演会, 2003年10月30日(盛岡)

2) 桑原克義, 村上保行, 小西良昌, 阿久津和彦, 堀 伸二郎, 卓上GC/MSによるト

ータルタイエノトスタティール試料中のPCBs分析, 日本食品衛生学会第86回学術講演会, 2003年10月30日(盛岡)

3) 中島正博, 新山和人, 青柳光敏, 長南隆夫, 会田紀雄, 田端節子, 久城真代, 田中健治水野和俊, 石黒瑛一, 金丸直樹, 南沢正敏, 横浜検疫所 濃野正典, 田中敏嗣, 神戸検疫所 中家陽子, 木船信行 小麦中のテオキシニハレノール分析法の複数機関による評価研究-HPLC法およびELISA法について-日本食品衛生学会第86回学術講演会 平成15年10月 岩手

4) 小西良子, 長南隆夫, 田中敏嗣, 吉川邦衛, 高鳥浩介, 熊谷 進 製粉, 調理工程におけるテオキシニハレノールの減衰 日本食品衛生学会第86回学術講演会 平成15年10月 岩手

# 分 担 研 究 報 告

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（食品安全確保研究事業） 分担研究報告書

## 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トータルダイエト試料を用いた汚染物摂取量調査を実施した

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22万件を収集し、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、全国十カ所て各食品を通常の調理方法に従って調製したトータルダイエト試料を調製し、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，丸山浩一（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，高橋京子（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），森重徹洋，熊谷洋，立野幸治（山口県環境保健研究センター），西岡千鶴（香川県環境保健研究センター），王那覇康二，古謝あゆ子（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，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，福島県衛生公

害研究所，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，川崎市衛生研究所，新潟県保健環境科学研究所，新潟市衛生研究所，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，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保健環境研究部，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，大阪府立公衆衛生研究所，大阪市立環境科学研究所，堺市衛生研究所，兵庫県立健康環境科学センター，神戸市環境保健研究所，姫路市環境衛生研究所，尼崎市衛生研究所，奈良県保健環境研究センター，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，高知県衛生研究所，福岡県保健環境研究所，福岡市保健環境研究所，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、魚中の水銀をはし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とのく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り，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ット試料を調製した。各食品の摂取量は，平成12年度に行われた国民栄養調査の結果を地域別に集計した結果によった。各地の小売店から食品を購入し，茹てる，焼く等の一般的な調理を行

ってから，一日摂取量に従っ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。

2) 汚染物モニタリング調査 全国46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用の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った。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，ヘキサクロクロヘキサン(HCH)類，DDT類，テェルトリン，ヘブタクロール，HCB，PCB，有機リン系農薬類(マラチオン，MEP，ダイアシノン)，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2000～2003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。HCH類の中で摂取量の多いβ HCH摂取量の平均値は2000年，2001年より若干低下しているが，総HCHには変化は認められない。HCHを検出した機関は少ないために，中央値は0(ND)が多い結果となった。総DDTの平均値は2002年まで減少傾向がみられたが，2003年はやや増加した。一方中央値は減少傾向を示している。DDT類中で最も摂取量の大きいp,p'-DDEについても，総DDTと同様の傾向が見られた。

ティルト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、マラチオン及びMEPが検出された。検出されたのは、いずれも13群(加工食品)であった。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ルピリホスメチルが高率で検出された。クロルピリホスメチルが検出されるのは、ほとんどが2群(雑穀)及び3群(砂糖・菓子)で、小麦への残留の可能性が高い

Table 2に、各汚染物の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) 汚染物モニタリング調査

平成12年から15年に報告されたデータ数、汚染物検出状況をTable 3に示した。本年度は226,830件のデータが報告され、食品部サーバーには累計約350万件のデータが保存されている

検出何らかの汚染物が検出されたデータは6,317件あり、検出率は28%で平成14年度の19%よりも高率であった。なお、平成13年度は25%、平成12年度は30%であった。また、報告されたデータの総試料数は13,566件であり、このうち何らかの汚染物が検出された試料は2,717あった。これより、試料数を基本とした検出率は200%となった。平成14年は21.6%、平成13年は24%、平成12年度は32.1%であった。以上の結果から、試料数を基準とした検出率は、若干低下している傾向がみられる

検査された汚染物は507種類であり、そのうち、農薬・動物薬等の意図的汚染物が386種類あった。年々基準値が設定される農薬等の数が増えており、検査される汚染物の種類は増加していくと考えられる

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214,523件であり、検出されたデータ数は2,821件で、検出率は13%であった。農薬等の検査が行われた試料総数は10,302、検出試料数は1,144で、検出率は11.1%であった。この検出率についても、経年的に低下の傾向が見られる

データ全体での検出率か、農薬等の意図的汚染物の検出率よりも高いのは、農薬以外のPCB等の環境汚染物質、カトミウムのような金属の汚染は環境全体に広がっており、検出率が非常に高いからである。しかし、農薬等に限定しても、食品の10%は何らかの農薬あるいは動物薬のような意図的汚染物が残留していることが示された

検査数の多い食品をTable 4に示す。平成13年、14年には、牛肉・卵・豚肉・鶏肉・牛乳等の動物性食品が上位を占めているが、本年度は日本なしの検体数が1位となった。例年日本なしの試料数は180程度であるが、無登録農薬であるカプタホール(ダイホルタン)がなしに使用されるという事件があったことから、日本なしの残留農薬への行政的関心が高まり、検査数が増えたと考えられる。その他の植物性食品で検査数の多いものは、ハウレンソウ、キャベツ、リンコ、玄米、ブロッコリー等であった。また、全体として1試料あたりの検査される汚染物数が増加している

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、チアヘンダゾール、イマサリル等)で、柑橘類における汚染物の検出率は50%程度であった。また、農薬類の検出率が高い試料食品は、柑橘類の他、チンゲンサイ(38%)、こまつな(31%)、ピーマン(26%)、西洋なし(24%)、未成熟えんどう(24%)等であった。チンゲンサイで検出された農薬は、シペルメト

リン，クロルピリホス，キナルホス，アセタミプリト，ホスチアセートで，特にシペルメトリンはチンゲンサイ 21 試料中 7 試料において検出された。こまつなにおいても，45 試料中シペルメトリンが検出された試料が 5 あった。

魚類・肉類は 1 検体当たりの検出汚染物数が多いか，これは有機塩素系農薬を含めた環境汚染物，金属等の検査が多く行われているためである。植物性の食品では，このような金属等の検査は少ないか，多くの農薬が一斉に検査されている。特に，グレープフルーツ等の柑橘類は，イマザリル，チアヘンダゾール，オルトフェニルフェノールのような防カビ剤の複数残留が多く見られた。柑橘類の他に 1 検体当たりに多くの農薬が検出された野菜・果実の例を **Table 5** に示す。複数残留が多く見られた作物は，枝豆，未成熟インゲン，桜桃，西洋なし，リンゴであった。また，未成熟インゲンでは 10 種類，ふとうて 8 種類という多数の農薬の同時残留例があった。検出される農薬は多岐にわたっていた。

検査数の多い汚染物を **Table 6** に示す。平成 13 年度のデータと同様にクロルピリホス，マラチオン，フェニトロチオン，タイアシ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ト系農薬の検査数が多かった。

一方検出率の高い汚染物は，水銀，カドミウム，PCB，有機スス，ヒ素等で，これらは魚介を中心とした試料から 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，最も高いメタミトホスでも 8% 程度で，大部分は 2% 以下であった。チンゲンサイ等で検出率の高かったシペルメトリンの検出率は，全体で 43% であり，比較的高い値であった。**Table 6** には，検出率が 2% 以上であった農薬を示す。平成

14 年度には，国内で無登録農薬が販売されていたことが明らかになり，マスコミにも取り上げられた。これを受けて，無登録農薬であるカプタホールの検査数が 1794 件（前年度は 555 件），シヘキサチンが 396 件（前年度は 152 件）と増加している。

#### 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（トータルダイエントスタディ）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。

汚染物モニタリング調査においては 46 機関からのデータを収集しデータヘ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。

WHO への年次報告書として，指定された食品・汚染物の組み合わせのデータの統計量を送付した。さらに，2カ所からの依頼により，データヘースから鉛分析データを検索して，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 μg/man/day

YEAR	MEAN												MEDIAN				ADI (FAO/WHO) μg/50kg		
	2000			2001			2002			2003			2000	2001	2002	2003			
	ND=0	ND=1/2LQ	10	ND=0	ND=1/2LQ	10	ND=0	ND=1/2LQ	9	ND=0	ND=1/2LQ	10	ND=0	ND=1/2LQ	10	10		9	10
機関数																			
α-HCH	0 008	0 096	0 023	0 107	0 013	0 105	0 011	0 101	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	
β-HCH	0 022	0 118	0 025	0 121	0 013	0 106	0 016	0 105	0 005	0 010	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	
γ-HCH	0 002	0 090	0 003	0 091	0 008	0 102	0 008	0 099	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	400 0 008
δ-HCH	0 000	0 098	0 000	0 090	0 000	0 094	0 000	0 092	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	
total-HCH	0 032	0 160	0 051	0 172	0 033	0 153	0 035	0 122	0 005	0 010	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	0 000	625 0 1125
p,p-DDT	0 062	0 165	0 038	0 143	0 059	0 161	0 066	0 174	0 052	0 039	0 058	0 043							
p,p-DDE	0 258	0 342	0 244	0 328	0 152	0 244	0 201	0 294	0 239	0 204	0 141	0 140							
p,p-DDD	0 036	0 142	0 044	0 150	0 059	0 155	0 050	0 158	0 035	0 028	0 048	0 044							
o,p-DDT	0 014	0 121	0 012	0 195	0 020	0 204	0 014	0 203	0 000	0 000	0 000	0 000							
total-DDT	0 350	0 518	0 338	0 557	0 275	0 479	0 332	0 424	0 388	0 308	0 276	0 221							250 0 005
Dieldrin	0 037	0 214	0 014	0 199	0 029	0 217	0 027	0 218	0 005	0 015	0 000	0 003							5 0 0001
Hep Epoxide	0 014	0 100	0 039	0 130	0 021	0 119	0 016	0 110	0 000	0 000	0 000	0 000							5 0 0001
HCB	0 015	0 100	0 014	0 135	0 006	0 133	0 017	0 140	0 000	0 002	0 000	0 009							*30 *0 0006
PCB	0 705	2 127	0 748	1 450	0 558	1 339	0 679	1 686	0 391	0 486	0 600	0 696							**250 **0 005
Malathion	0 009	1 407	0 000	1 354	1 032	2 407	0 002	1 489	0 000	0 000	0 000	0 000							1000 0 02
MEP	0 010	0 849	0 000	0 912	0 058	0 991	0 001	1 179	0 000	0 000	0 000	0 000							250 0 005
Diazinon	0 000	0 849	0 000	0 912	0 000	0 946	0 000	1 063	0 000	0 000	0 000	0 000							100 0 002
Pb	17 6	20 4	22 5	23 3	21 4	24 1	21 2	23 4	10 8	20 8	22 0	22 2							
Cd	20 0	20 7	29 3	29 6	26 2	26 5	25 6	26 1	20 0	27 6	27 3	25 0							
Hg	6 8	8 1	7 0	8 7	8 8	9 5	8 1	8 9	6 8	6 9	8 0	7 9							
As	167	170	157	160	181	184	186	188	130	112	183	174							
Cu	963	1085	1213	1213	1150	1152	1188	1190	1038	1142	1122	1139							
Mn	3422	3399	3456	3457	3327	3327	3209	3209	3358	3639	3108	3199							
Zn	8161	8790	8498	8498	8415	8415	8667	8667	8266	8579	8272	8588							

\* withdrawn \*\* Japanese standard

Table 2 污染物摄入量食品群別比較表(2003年) ND=0

汚染物	ND=0 LQ=各機関独自 単位= $\mu$ g/man/day														Total
	I 水	II 雑穀 芋砂糖	III 菓子 糖	IV 油脂	V 豆加工品	VI 果実	VII 有色野菜	VIII 野菜梅草	IX 嗜好品	X 魚介	XI 肉 卵	XII 乳 乳製品	XIII 加工食品	XIV 飲料水	
$\alpha$ -HCH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.011	0.000	0.000	0.000	0.000	0.01
$\beta$ -HCH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.008	0.005	0.000	0.000	0.000	0.02
$\gamma$ -HCH	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.01
$\delta$ -HCH	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
Total-HCH	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.000	0.022	0.005	0.000	0.000	0.000	0.03
p, p'-DDT	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.066	0.000	0.000	0.000	0.000	0.07
p, p'-DDE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.164	0.020	0.016	0.000	0.000	0.20
p, p'-DDD	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.050	0.000	0.000	0.000	0.000	0.05
$\alpha, \beta$ -DDT	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.01
Total-DDT	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.004	0.000	0.000	0.000	0.290	0.020	0.016	0.000	0.000	0.33
Dieldrin	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.008	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03
Hep Epoxide	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.000	0.000	0.000	0.000	0.02
HCB	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.016	0.001	0.000	0.000	0.000	0.02
PCB	0.000	0.010	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.600	0.063	0.003	0.000	0.000	0.68
Malathion	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.002
MEP	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000	0.001
Diazinon	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Pb	4.75	1.71	1.51	0.18	0.53	0.71	1.13	3.80	0.82	1.55	1.15	3.16	0.08	0.07	21.2
Cd	13.2	2.99	0.27	0.01	1.04	0.07	1.23	3.46	0.30	2.74	0.26	0.08	0.04	0.00	25.6
Hg	0.66	0.07	0.02	0.01	0.01	0.01	0.03	0.03	0.02	6.82	0.41	0.01	0.00	0.00	8.1
As	13.4	0.70	0.32	0.07	0.95	0.68	0.67	66.2	2.23	97.6	2.27	0.72	0.10	0.24	186
Cu	341	159	45	2.8	169	71	45	114	33	101	79	18	5.0	3.3	1188
Mn	1093	406	86	2.7	425	124	141	236	570	52	23	22	21	6.6	3209
Zn	2390	587	130	24	674	88	238	460	245	880	2324	598	23	6.9	8667

**Table 3** 汚染物の検出状況

## 全データ

	総数	検出数	検出率(%)
平成 15 年	検査数 226,830	6,317	2.8
	試料数 13,566	2,204	20.0
平成 14 年	検査数 199,338	3,753	1.9
	試料数 10,186	2,204	21.6
平成 13 年	検査数 227,462	5,615	2.5
	試料数 11,239	2,723	24.2
平成 12 年	検査数 259,148	7,757	3.0
	試料数 10,968	3,524	32.1

## 農薬・動物用医薬品データ

	総数	検出数	検出率(%)
平成 15 年	検査数 214,523	2,821	1.3
	試料数 10,302	1,144	11.1
平成 14 年	検査数 191,809	1,423	0.7
	試料数 7,811	855	10.9
平成 13 年	検査数 218,032	2,359	1.1
	試料数 8,403	1,120	13.3
平成 12 年	検査数 242,086	2,651	1.1
	試料数 7,612	1,277	16.8

**Table 4** 検査数の多い食品

平成 15 年		平成 14 年		平成 13 年	
日本なし	652	牛肉	306	牛肉	469
ほうれんそう	473	卵	282	卵	409
井戸水	421	きゅうり	275	ふた肉	349
牛肉	348	ふた肉	274	鶏肉	302
キャベツ	345	いちご	264	牛乳	290
卵	339	鶏肉	260	玄米	241
ふた肉	317	トマト	239	ほたてかい	237
りんご	307	玄米	231	トマト	233
玄米	290	ほたてかい	214	きゅうり	231
牛乳	283	なす	207	ハナナ	228
鶏肉	261	プロノコリー	200	クレープフルーツ	222
プロノコリー	250	牛乳	199	なす	220
えたまめ	235	クレープフルーツ	193	牡蠣	208
水道水	234	日本なし	186	オレンシ	203
ほたてかい	226	ハナナ	181	日本なし	183
ハナナ	222	ほうれんそう	162	ほうれんそう	175
クリーンアスパラ	214	オレンシ	161	プロノコリー	160
ねぎ	212	キャベツ	154	キャベツ	155
かぼちゃ	210	ねぎ	153	いちご	149
きゅうり	207	りんご	151	生乳	139