

た試料から高率で検出されている。次いで、鉛等の有害金属、オルトフェニルフェノール、イマザリルが10%以上の検出率であった。検出率の高かったイミダクロプロリド、カルプロパミド、アセタミプリド等の農薬の検査数はそれほど多くなく、また検査数の多いクロルピリホス等の有機リン系農薬の検出率は、プロシミドン3.5%、クロルピリホス3.1%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。

汚染物モニタリング調査においては47機関からのデータを収集しデータベース化した。農薬等の意図的汚染物の検出率は、試料数を基準として17%であり、昨年引き続き高い検出率となった。これは、ポジティブリスト制の実施を受けて、広範囲の農薬を検査する方法が一般的になってきたためと考えられる。

E. 研究発表

1. 論文発表

特になし

2. 学会発表

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) $\mu\text{g}/50\text{kg}$ |
|---------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|--------|-------|-------|-------|-------|---------|---------|-------|-------|--------|--|
| | 2002 | | 2003 | | 2004 | | 2005 | | 2006 | | 2002 | | 2003 | | 2004 | | 2005 | | 2006 | | |
| | ND=0 | ND=1/2LC | ND=0 | ND=1/2LC | ND=0 | ND=1/2LC | ND=0 | ND=1/2LC | ND=0 | ND=1/2LC | 9 | 10 | 9 | 10 | 9 | 10 | 9 | 10 | 9 | 10 | |
| 機関数 | 9 | | 10 | | 9 | | 10 | | 9 | | 10 | | 9 | | 10 | | 9 | | 10 | | |
| α -HCH | 0.013 | 0.105 | 0.011 | 0.101 | 0.008 | 0.117 | 0.006 | 0.166 | 0.022 | 0.190 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.013 | | |
| β -HCH | 0.013 | 0.106 | 0.016 | 0.105 | 0.007 | 0.116 | 0.019 | 0.177 | 0.029 | 0.197 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | | |
| γ -HCH | 0.008 | 0.102 | 0.008 | 0.099 | 0.045 | 0.154 | 0.007 | 0.168 | 0.013 | 0.183 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.008 | |
| δ -HCH | 0.000 | 0.094 | 0.000 | 0.092 | 0.000 | 0.110 | 0.000 | 0.161 | 0.000 | 0.172 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | | |
| total-HCH | 0.033 | 0.153 | 0.035 | 0.122 | 0.060 | 0.167 | 0.032 | 0.185 | 0.064 | 0.231 | 0.000 | 0.020 | 0.000 | 0.018 | 0.000 | 0.018 | 0.000 | 0.018 | 0.000 | 0.0125 | |
| p,p-DDT | 0.059 | 0.161 | 0.066 | 0.174 | 0.049 | 0.173 | 0.063 | 0.234 | 0.077 | 0.257 | 0.058 | 0.043 | 0.044 | 0.064 | 0.067 | | | | | | |
| p,p-DDE | 0.152 | 0.244 | 0.201 | 0.294 | 0.174 | 0.290 | 0.128 | 0.291 | 0.179 | 0.349 | 0.141 | 0.140 | 0.164 | 0.191 | | | | | | | |
| p,p-DDD | 0.059 | 0.155 | 0.050 | 0.158 | 0.054 | 0.177 | 0.022 | 0.197 | 0.046 | 0.229 | 0.048 | 0.044 | 0.047 | 0.031 | | | | | | | |
| o,p-DDT | 0.020 | 0.204 | 0.014 | 0.203 | 0.010 | 0.233 | 0.010 | 0.185 | 0.025 | 0.303 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.014 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | | |
| total-DDT | 0.275 | 0.479 | 0.332 | 0.424 | 0.286 | 0.402 | 0.223 | 0.362 | 0.330 | 0.490 | 0.276 | 0.221 | 0.271 | 0.266 | 0.314 | 0.250 | 0.005 | | | | |
| Dieldrin | 0.029 | 0.217 | 0.027 | 0.218 | 0.090 | 0.324 | 0.053 | 0.333 | 0.053 | 0.334 | 0.000 | 0.003 | 0.011 | 0.000 | 0.014 | 5 | 0.0001 | | | | |
| Hep. Epoxide | 0.021 | 0.119 | 0.016 | 0.110 | 0.016 | 0.124 | 0.046 | 0.199 | 0.068 | 0.236 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 5 | 0.0001 | | | | |
| HCB | 0.006 | 0.133 | 0.017 | 0.140 | 0.071 | 0.221 | 0.021 | 0.224 | 0.033 | 0.240 | 0.000 | 0.009 | 0.022 | 0.000 | 0.017 | *30 | *0.0006 | | | | |
| PCB | 0.558 | 1.339 | 0.679 | 1.686 | 0.619 | 1.637 | 0.998 | 2.033 | 0.529 | 1.595 | 0.600 | 0.696 | 0.379 | 0.429 | **250 | **0.005 | | | | | |
| Malathion | 1.032 | 2.407 | 0.002 | 1.489 | 4.426 | 6.256 | 0.000 | 1.812 | 0.019 | 2.958 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 1000 | 0.02 | | | | | |
| MEP | 0.058 | 0.991 | 0.001 | 1.179 | 0.020 | 1.902 | 0.000 | 1.821 | 0.011 | 2.903 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 250 | 0.005 | | | | | |
| Diazinon | 0.000 | 0.946 | 0.000 | 1.063 | 0.027 | 1.767 | 0.000 | 1.694 | 0.000 | 1.951 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 100 | 0.002 | | | | | |
| Pb | 21.4 | 24.1 | 21.2 | 23.4 | 26.8 | 30.3 | 20.8 | 26.2 | 21.1 | 28.9 | 22.0 | 22.2 | 27.0 | 17.1 | 16.6 | | | | | | |
| Cd | 26.2 | 26.5 | 25.6 | 26.1 | 21.6 | 22.2 | 22.3 | 22.7 | 18.9 | 20.0 | 27.3 | 25.0 | 22.3 | 19.3 | 20.2 | | | | | | |
| Hg | 8.8 | 9.5 | 8.1 | 8.9 | 8.5 | 9.4 | 9.5 | 10.7 | 7.5 | 9.5 | 8.0 | 7.9 | 8.0 | 8.8 | 7.2 | | | | | | |
| As | 181 | 184 | 186 | 188 | 160 | 164 | 178 | 184 | 183 | 188 | 183 | 174 | 152 | 157 | 223 | | | | | | |
| Cu | 1150 | 1152 | 1188 | 1190 | 1504 | 1506 | 1223 | 1226 | 1270 | 1272 | 1122 | 1139 | 1241 | 1140 | 1306 | | | | | | |
| Mn | 3327 | 3327 | 3209 | 3209 | 3971 | 3974 | 3769 | 3771 | 3760 | 3761 | 3108 | 3199 | 3513 | 3732 | 3374 | | | | | | |
| Zn | 8415 | 8415 | 8667 | 8667 | 9433 | 9434 | 8884 | 8884 | 8731 | 8737 | 8272 | 8588 | 8807 | 8735 | 8625 | | | | | | |

Table 2 污染物攝取量食品群別比較

ND=0, LQ : 各機關獨自, 單位 : $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$

| 污染物 | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | X I | X II | X III | X IV | Total |
|---------------|---------|---------------|--------|--------|--------|------------------|------------------|-------------|-------------|--------|---------------|------------------|-------------|-------|-------|
| | 米 | 雜穀·芋 砂糖·菓子 | 油 脂 | 豆·豆加工品 | 果 菜 | 有 色 野 菜 | 野 菜 海 草 | 嗜 好 品 | 魚 介 類 | 肉·卵 | 乳·乳 製 品 | 加 工 食 品 | 飲 料 水 | | |
| α -HCH | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.022 |
| β -HCH | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.023 | 0.006 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.029 |
| γ -HCH | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.013 |
| δ -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 | 0.000 |
| Total-HCH | 0.000 | 0.000 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.045 | 0.014 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.064 |
| p,p'-DDT | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.061 | 0.015 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.077 |
| p,p'-DDE | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.131 | 0.022 | 0.018 | 0.000 | 0.000 | 0.179 |
| p,p'-DDD | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.044 | 0.002 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.046 |
| o,p'-DDT | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.021 | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.025 |
| Total-DDT | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 | 0.007 | 0.000 | 0.000 | 0.259 | 0.044 | 0.018 | 0.000 | 0.000 | 0.330 |
| Dieldrin | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.003 | 0.000 | 0.029 | 0.000 | 0.000 | 0.017 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.053 |
| Hep. Epoxide | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.002 | 0.000 | 0.059 | 0.002 | 0.000 | 0.005 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.068 |
| HCB | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.020 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.033 |
| PCB | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.516 | 0.012 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.529 |
| Malathion | 0.000 | 0.019 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.019 |
| MEP | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.011 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.011 |
| 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 | 4.97 | 3.48 | 0.27 | 0.10 | 1.44 | 0.91 | 1.12 | 1.38 | 3.54 | 0.96 | 0.68 | 0.85 | 1.24 | 0.18 | 21.1 |
| Cd | 8.21 | 1.85 | 0.23 | 0.00 | 1.04 | 0.17 | 1.58 | 2.64 | 0.22 | 2.10 | 0.06 | 0.06 | 0.77 | 0.00 | 18.9 |
| Hg | 0.14 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.01 | 0.01 | 0.00 | 7.14 | 0.20 | 0.00 | 0.01 | 0.00 | 7.5 |
| As | 16.59 | 0.34 | 0.15 | 0.02 | 0.18 | 0.49 | 0.34 | 64.90 | 0.04 | 96.55 | 0.59 | 0.05 | 2.72 | 0.09 | 183 |
| Cu | 357.72 | 182.52 | 41.77 | 0.85 | 132.65 | 61.47 | 52.08 | 93.37 | 55.76 | 105.62 | 89.27 | 17.98 | 67.84 | 11.13 | 1270 |
| Mn | 911.40 | 384.55 | 78.86 | 0.35 | 381.72 | 121.32 | 177.80 | 249.07 | 1003.04 | 41.53 | 22.30 | 11.46 | 376.40 | 0.02 | 3760 |
| Zn | 2334.70 | 653.27 | 142.81 | 5.96 | 527.36 | 150.08 | 294.64 | 460.20 | 317.62 | 826.98 | 2018.17 | 592.25 | 397.35 | 9.52 | 8731 |

Table 3 汚染物摂取量地域別比較 ND=0, LQ : 各機関独自, 単位 : $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$

| 汚染物 | 北海道 | 新潟 | 千葉 | 横浜 | 名古屋 | 大阪 | 滋賀 | 香川 | 別府 | 沖繩 | MEAN | S. D | MEDIAN | 90%ile |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| α -HCH | 0.043 | 0.042 | 0.000 | 0.026 | 0.000 | 0.036 | 0.000 | 0.000 | 0.071 | 0.000 | 0.022 | 0.024 | 0.013 | 0.046 |
| β -HCH | 0.058 | 0.051 | 0.000 | 0.104 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.076 | 0.000 | 0.029 | 0.038 | 0.000 | 0.079 |
| γ -HCH | 0.004 | 0.000 | 0.000 | 0.065 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.060 | 0.000 | 0.013 | 0.025 | 0.000 | 0.061 |
| δ -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 |
| Total-HCH | 0.105 | 0.093 | 0.000 | 0.195 | 0.000 | 0.036 | 0.000 | 0.000 | 0.207 | 0.000 | 0.064 | 0.078 | 0.018 | 0.196 |
| p,p'-DDT | 0.101 | 0.076 | 0.000 | 0.143 | 0.032 | 0.055 | 0.071 | 0.063 | 0.229 | 0.000 | 0.077 | 0.065 | 0.067 | 0.15 |
| p,p'-DDE | 0.131 | 0.343 | 0.000 | 0.195 | 0.174 | 0.191 | 0.114 | 0.255 | 0.201 | 0.191 | 0.179 | 0.085 | 0.19 | 0.26 |
| p,p'-DDD | 0.043 | 0.093 | 0.000 | 0.169 | 0.008 | 0.018 | 0.000 | 0.047 | 0.085 | 0.000 | 0.046 | 0.052 | 0.03 | 0.10 |
| o,p'-DDT | 0.043 | 0.000 | 0.000 | 0.091 | 0.000 | 0.045 | 0.000 | 0.000 | 0.071 | 0.000 | 0.025 | 0.033 | 0.00 | 0.07 |
| Total-DDT | 0.319 | 0.512 | 0.000 | 0.598 | 0.214 | 0.308 | 0.185 | 0.365 | 0.605 | 0.191 | 0.330 | 0.186 | 0.31 | 0.60 |
| Dieldrin | 0.056 | 0.286 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.125 | 0.000 | 0.029 | 0.030 | 0.000 | 0.053 | 0.086 | 0.014 | 0.14 |
| Hep. Epoxide | 0.000 | 0.031 | 0.000 | 0.026 | 0.570 | 0.054 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.068 | 0.168 | 0.00 | 0.11 |
| HCB | 0.029 | 0.094 | 0.000 | 0.026 | 0.024 | 0.144 | 0.000 | 0.000 | 0.011 | 0.000 | 0.033 | 0.046 | 0.02 | 0.10 |
| PCB | 0.000 | 0.059 | 0.157 | 0.345 | 0.571 | 0.512 | 0.101 | 0.825 | 0.942 | 1.782 | 0.529 | 0.518 | 0.43 | 1.03 |
| Malathion | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.185 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.019 | 0.056 | 0.00 | 0.019 |
| MEP | 0.000 | 0.107 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.011 | 0.032 | 0.00 | 0.011 |
| 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 | 0.00 | 0.000 |
| Pb | 15.8 | 19.9 | 19.0 | 13.2 | 50.5 | 17.3 | 5.6 | 7.5 | 1.8 | 60.4 | 21.1 | 18.21 | 16.6 | 51.5 |
| Cd | 21.5 | 22.0 | 18.3 | 16.5 | 16.1 | 12.6 | 20.9 | 20.6 | 21.0 | 19.8 | 18.9 | 2.86 | 20.2 | 21.6 |
| Hg | 8.7 | 3.9 | 4.0 | 13.0 | 10.7 | 5.9 | 7.6 | 6.8 | 7.7 | 6.8 | 7.5 | 2.66 | 7.2 | 10.9 |
| As | 265 | 141 | 45 | 260 | 65 | 34 | 264 | 309 | 226 | 221 | 183 | 98 | 223 | 270 |
| Cu | 1329 | 1349 | 1802 | 1077 | 1283 | 868 | 1045 | 892 | 1358 | 1697 | 1270 | 296 | 1306 | 1707 |
| Mn | 3255 | 2666 | 3493 | 3728 | 7229 | 3125 | 4204 | 2947 | 3153 | 3798 | 3760 | 1233 | 3374 | 4507 |
| Zn | 8790 | 7408 | 10235 | 9793 | 6051 | 8460 | 10390 | 7215 | 8090 | 10877 | 8731 | 1499 | 8625 | 10439 |

Table 4 汚染物の検出状況

全データ

| | | 総数 | 検出数 | 検出率(%) |
|-------|-----|---------|-------|--------|
| 2006年 | 検査数 | 382,746 | 4,882 | 1.3 |
| | 試料数 | 9,296 | 2,535 | 27.3 |
| 2005年 | 検査数 | 323,124 | 4,831 | 1.5 |
| | 試料数 | 8,939 | 2,525 | 28.2 |
| 2004年 | 検査数 | 300,070 | 4,695 | 1.6 |
| | 試料数 | 22,164 | 2,597 | 11.7 |
| 2003年 | 検査数 | 226,830 | 6,317 | 2.8 |
| | 試料数 | 13,566 | 2,204 | 16.2 |

農薬・動物用医薬品データ

| | | 総数 | 検出数 | 検出率(%) |
|-------|-----|---------|-------|--------|
| 2006年 | 検査数 | 375,403 | 2,299 | 0.61 |
| | 試料数 | 7,083 | 1,199 | 16.9 |
| 2005年 | 検査数 | 315,157 | 2,301 | 0.73 |
| | 試料数 | 6,609 | 1,117 | 16.9 |
| 2004年 | 検査数 | 292,207 | 2,145 | 0.7 |
| | 試料数 | 19,570 | 1,160 | 5.9 |
| 2003年 | 検査数 | 214,523 | 2,821 | 1.3 |
| | 試料数 | 10,302 | 1,144 | 11.1 |

Table 5 検査数の多い食品

| 2006年 | | 2005年 | | 2004年 | |
|----------|-----|----------|-----|------------|-----|
| 卵 | 301 | 卵 | 313 | ねぎ | 728 |
| ぶた肉 | 300 | うるち米 | 306 | ブロッコリー | 672 |
| 牛肉 | 268 | 牛肉 | 268 | きゅうり | 563 |
| 鶏肉 | 259 | ぶた肉 | 263 | ピーマン | 551 |
| きゅうり | 205 | 鶏肉 | 236 | キャベツ | 529 |
| トマト | 174 | きゅうり | 189 | さといも | 529 |
| ほうれんそう | 171 | トマト | 167 | かぼちゃ | 519 |
| グレープフルーツ | 163 | グレープフルーツ | 157 | いちご | 475 |
| 牛乳 | 163 | キャベツ | 154 | なす | 466 |
| キャベツ | 160 | 牛乳 | 149 | りんご | 441 |
| バナナ | 156 | バナナ | 143 | にんじん | 423 |
| ブロッコリー | 154 | だいこんの根 | 138 | グリーンアスパラガス | 422 |
| だいこんの根 | 151 | ほうれんそう | 135 | しいたけ | 401 |
| なす | 126 | なす | 133 | ごぼう | 395 |
| りんご | 120 | 井戸水 | 133 | キウイー | 390 |
| いちご | 117 | りんご | 123 | おうとう | 389 |
| ねぎ | 117 | ブロッコリー | 122 | はくさい | 388 |
| にんじん | 110 | ねぎ | 114 | 西洋なし | 380 |
| オレンジ | 105 | ぶどう | 109 | トマト | 356 |
| まだい | 102 | ほたてがい | 105 | バナナ | 350 |

Table 6 複数の農薬等が残留した野菜・果実例

| 食品名 | 残留農薬数 | 残 留 農 薬 |
|---------|-------|--|
| 日本なし | 6 | ダイアジノン, キャプタン, メタラキシル, クロルフェナピル クロルピリホス, ヘキシチアゾクス |
| 日本なし | 6 | カルバリル, キャプタン, アクリナトリン, ダイアジノン, クロルフェナピル, テブフェンピラド |
| りんご | 6 | シプロジニル, アセタミプリド, テブフェンピラド, クロルフェナピル, テフルベンズロン, イプロジオン |
| 西洋なし | 6 | クロルピリホス, クレソキシムメチル, ビテルタノール, ビフェントリン, フェンバレレート, シフルトリン |
| りんご | 6 | テフルベンズロン, クレソキシムメチル, カルベンダジム, アセタミプリド, クロルピリホス, ビフェントリン |
| りんご | 5 | カルベンダジム, クロルピリホス, アセタミプリド, チオジカルブ, シプロジニル |
| トマト | 5 | メタミドホス, カルベンダジム, ジェトフェンカルブ, アセフェート, オキサジキシル |
| セロリ | 5 | アセタミプリド, クロロタロニル, ジフルベンズロン, フルフェノクスロン, キャプタン |
| いちご | 5 | ビテルタノール, ヘキシチアゾクス, フルバリネート, プロチオホス, クレソキシムメチル |
| りんご | 5 | クロチアニジン, カルベンダジム, テフルベンズロン, クロルピリホス, イプロジオン |
| りんご | 5 | ビフェントリン, クレソキシムメチル, カルベンダジム, アセタミプリド, シプロジニル |
| 未成熟いんげん | 5 | ジメトエート, イミダクロプリド, ジコホール, オメトエート, メタミドホス |

Table 7 検査数の多い農薬

| 2006年 | | 2005年 | |
|-----------|------|-----------|------|
| 汚染物名 | 検査数 | 汚染物名 | 検査数 |
| クロルピリホス | 4341 | クロルピリホス | 4120 |
| マラチオン | 4304 | フェニトロチオン | 4071 |
| ピリミホスメチル | 4223 | マラチオン | 3946 |
| フェニトロチオン | 4214 | ダイアジノン | 3923 |
| ダイアジノン | 4136 | ピリミホスメチル | 3816 |
| エトプロホス | 4030 | プロチオホス | 3752 |
| プロチオホス | 4025 | パラチオンメチル | 3746 |
| エトリムホス | 3999 | エトリムホス | 3730 |
| トルクロホスメチル | 3973 | E P N | 3676 |
| パラチオンメチル | 3914 | トルクロホスメチル | 3660 |
| キナルホス | 3849 | ペルメトリン | 3558 |
| E P N | 3829 | シペルメトリン | 3540 |
| ペルメトリン | 3801 | パラチオン | 3494 |
| フェンバレレート | 3778 | フェンバレレート | 3448 |
| シペルメトリン | 3745 | キナルホス | 3443 |
| フェントエート | 3539 | エトプロホス | 3402 |
| ブタミホス | 3500 | ブタミホス | 3195 |
| パラチオン | 3431 | シハロトリン | 3185 |
| シハロトリン | 3350 | フェントエート | 3054 |
| ジメトエート | 3189 | エンドリン | 2988 |

Table 8 検出率の高い農薬

| 農薬名 | 分析数 | 検出数 | 検出率(%) |
|---------------|------|-----|--------|
| カルベンダジム | 164 | 34 | 20.7 |
| イマザリル | 648 | 116 | 17.9 |
| チアベンダゾール | 474 | 70 | 14.8 |
| オルトフェニルフェノール | 151 | 21 | 13.9 |
| 酸化フェンブタズ | 47 | 5 | 10.6 |
| トランスクロルデン | 164 | 16 | 9.8 |
| 24D | 83 | 8 | 9.6 |
| ppDDE | 1341 | 113 | 8.4 |
| イミダクロプリド | 372 | 24 | 6.5 |
| カルプロパミド | 51 | 3 | 5.9 |
| ppDDT | 1086 | 63 | 5.8 |
| シスクロルデン | 162 | 9 | 5.6 |
| bBHC | 1421 | 74 | 5.2 |
| ベンタゾン | 242 | 12 | 5.0 |
| アセタミプリド | 1191 | 54 | 4.5 |
| クロロタロニル | 1330 | 53 | 4.0 |
| クレソキシムメチル | 1656 | 59 | 3.6 |
| フェンプロパスリン | 142 | 5 | 3.5 |
| プロシミドン | 2491 | 86 | 3.5 |
| ヘプタクロルエポキサイド | 1053 | 34 | 3.2 |
| クロルピリホス | 4341 | 133 | 3.1 |
| アゾキシストロビン | 464 | 14 | 3.0 |
| ブチルヒドロキシアニソール | 34 | 1 | 2.9 |

Figure 1 各群からの汚染物摂取量 (ND=0)

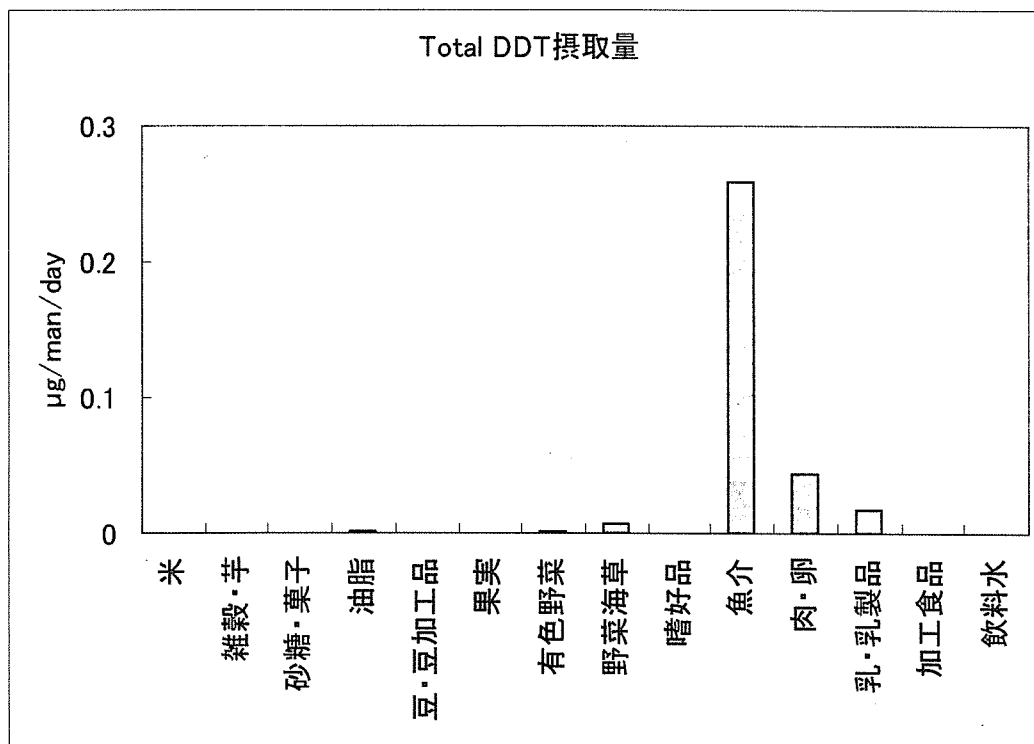
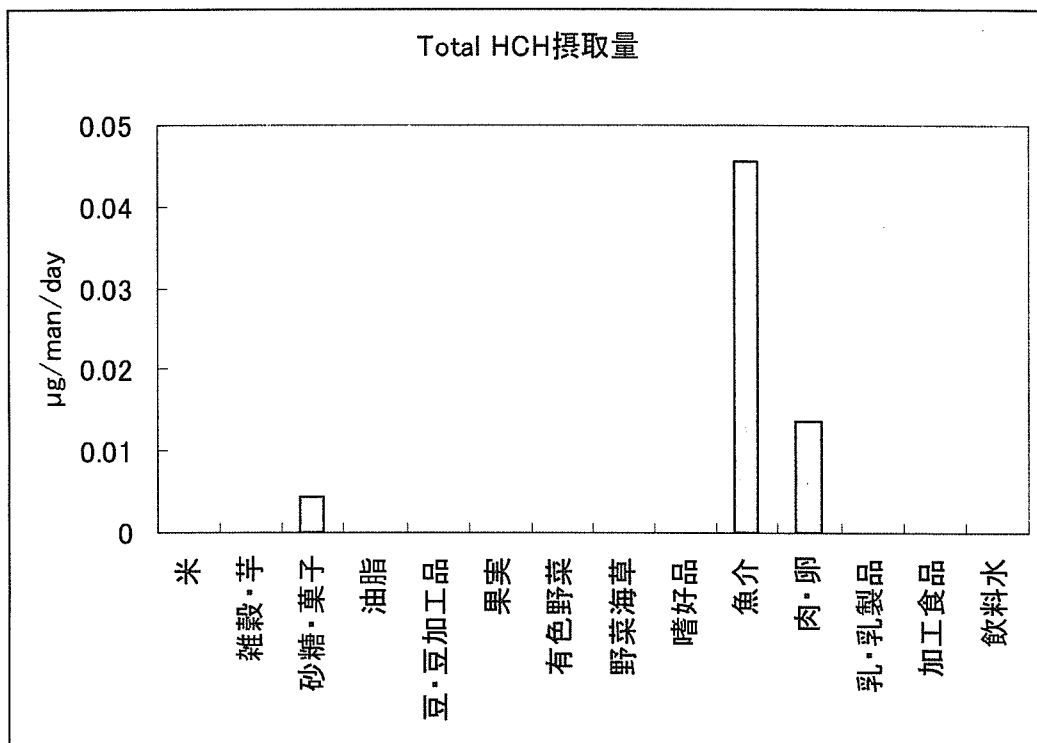


Figure 1 続き

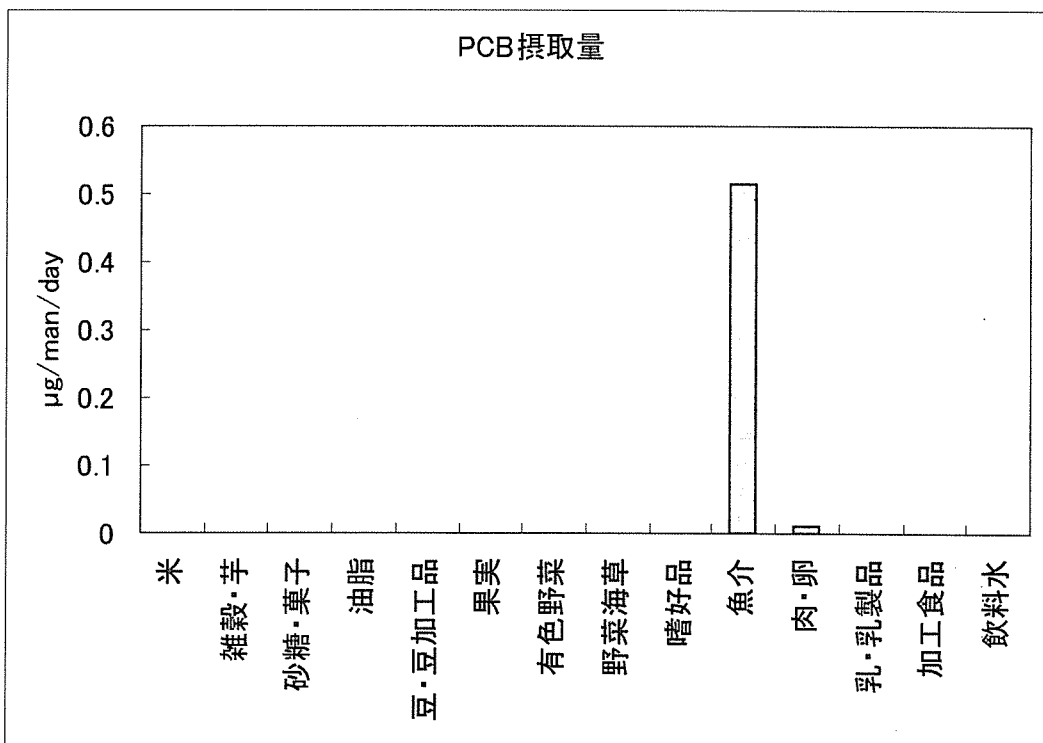
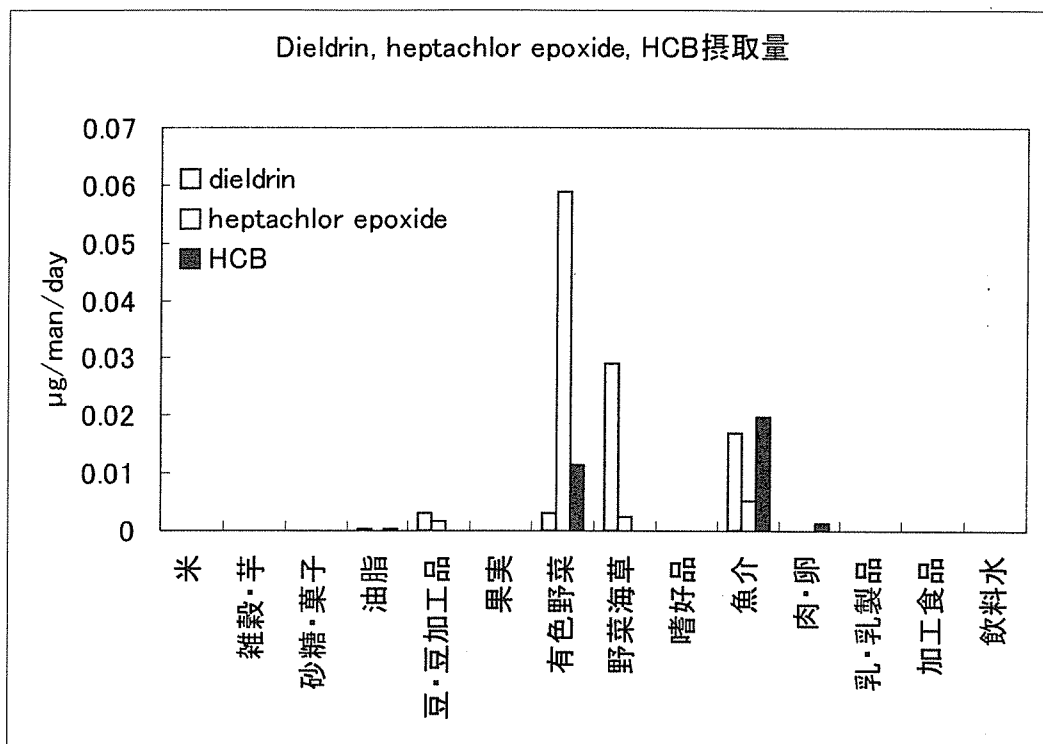


Figure 1 続き

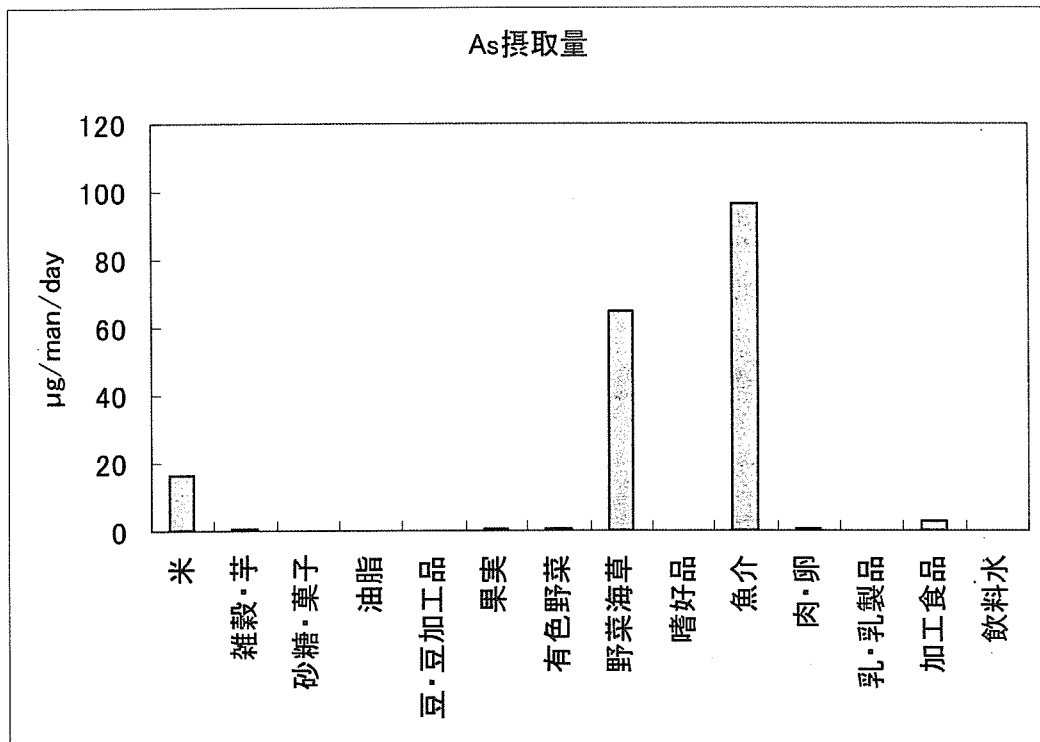
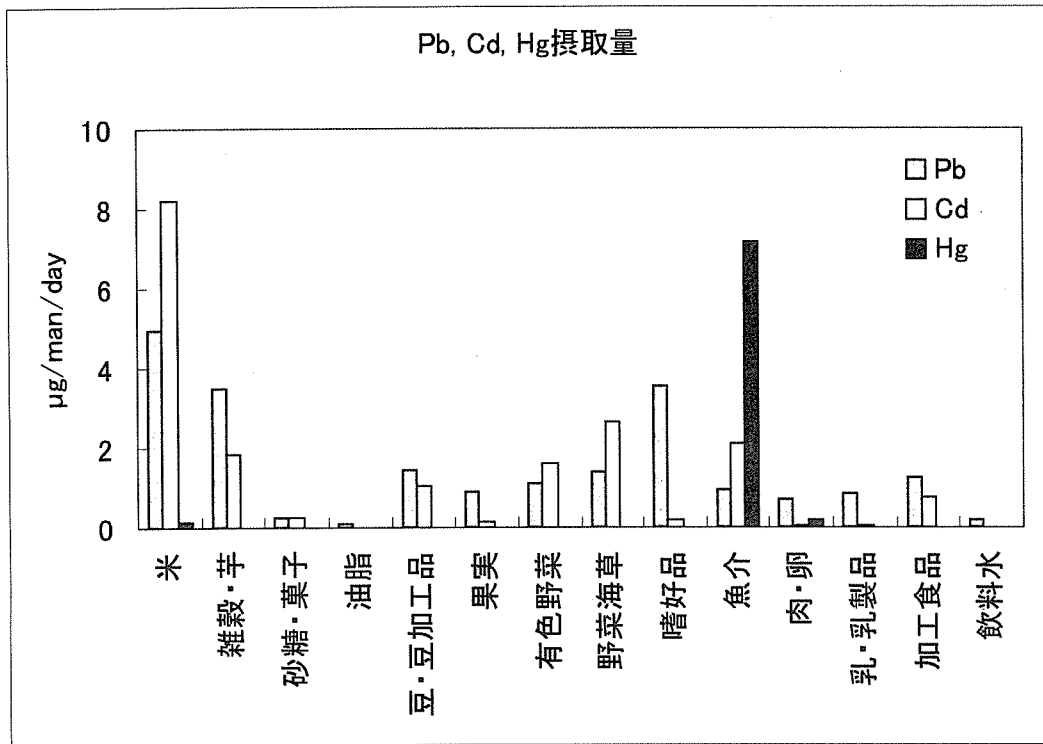
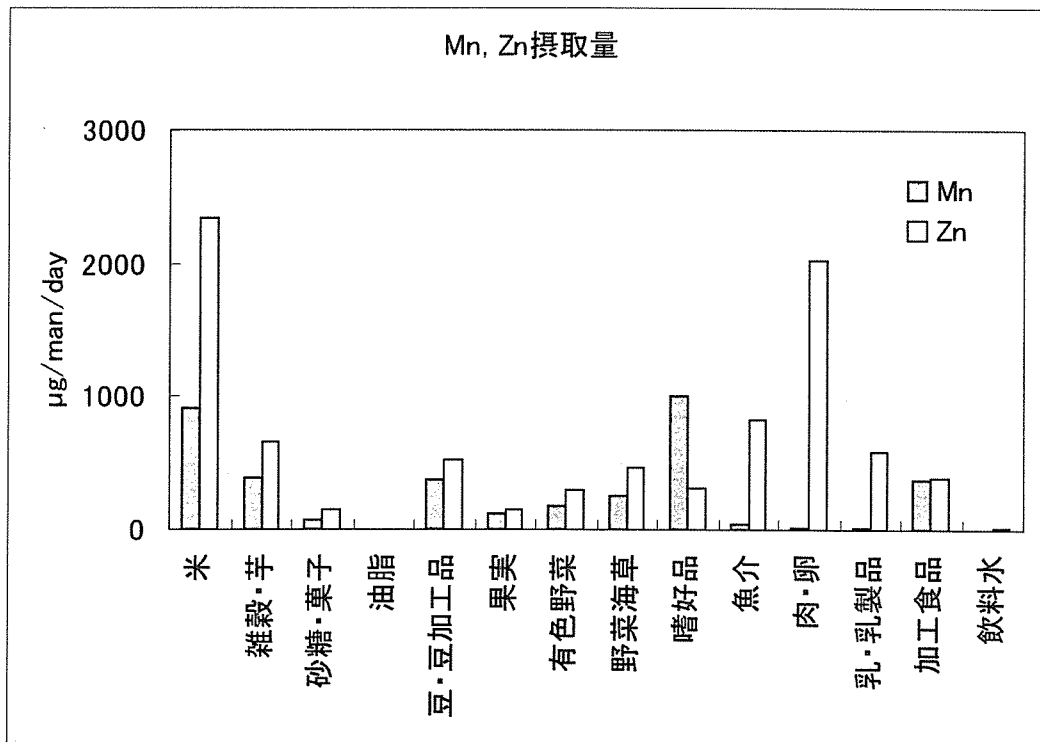
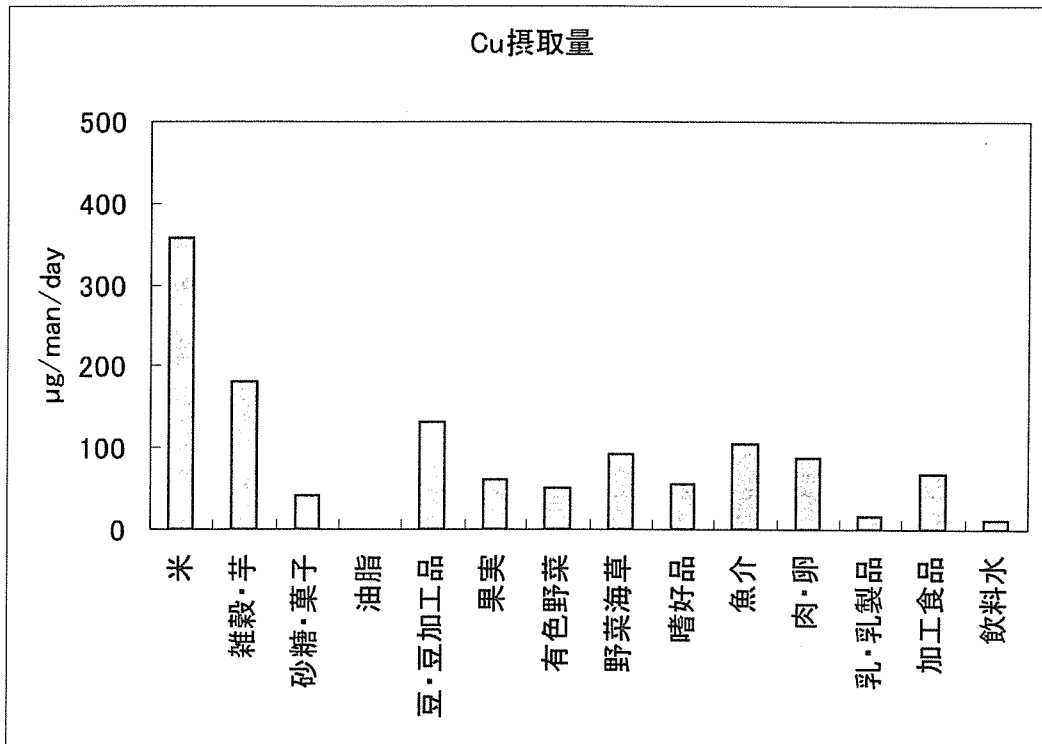


Figure 1 続き



分 担 研 究 報 告

メチル水銀試験法の改良と魚肉中水銀分布調査への応用

米谷 民雄

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）
分担研究報告書

メチル水銀試験法の改良と魚肉中水銀分布調査への応用

分担研究者 米谷民雄 国立医薬品食品衛生研究所 食品部長

研究要旨：魚介類中のメチル水銀の公定分析法については、抽出過程でエマルジョンが形成されるなどの指摘がなされている。この欠点を改良するため、平成16年度はアルカリ分解－システイン抽出法及びアセトン/トルエン前処理法について検討し、平成17年度は、環境省法としても採用されているアルカリ分解－ジチゾン抽出法に準拠しながらキャピラリーカラムを使用する方法について、添加回収、再現性および実用性等の検証を行った。今年度は、(1) 魚介類中のメチル水銀分析法として高濃度塩酸酸性トルエン抽出－システイン・アセテート溶液転溶－塩酸酸性トルエン再抽出－キャピラリーカラム-ECD-GC法(抽出法I)を採用し、同時に、環境省法のように、抽出処理した検量線を用いる方法を検討した。その結果、抽出処理したメチル水銀標準溶液の検量線の各測定値は、無処理のメチル水銀標準溶液の80～89%（平均85%）であり、この方法を用いると、キハダマグロ筋肉部からのメチル水銀の添加回収率は101%であった。4魚種8試料の筋肉中の総水銀に対するメチル水銀含有率も84～100%（平均92%）と高い値であった。さらに、(2) この方法について、メバチマグロ乾燥粉末試料を用いて、3機関による共同試験を試みた。その結果、メチル水銀の測定精度は非常に高く、多機関での共同試験が実施可能であると考えられた。なお、共同試験の結果、総水銀に対するメチル水銀の比率は91～100%と高い値が得られた。

研究協力者

板野一臣 大阪市環境科学研究所

研究副主幹

長岡 恵 国立医薬品食品衛生研究所

主任研究官

なお、3機関による共同試験用のメバチマグロ乾燥粉末試料の作製においては(財)日本食品分析センターの、共同試験においては同センター大阪支所、(財)食品環境検査協会、(財)日本冷凍食品検査協会の協力を得た。

A. 研究目的

2000年に米国National Research Councilがメチル水銀の健康影響に関する報告を議会に提出したのをきっかけに、2001年にはメチル水銀による健康影響（特に胎児毒性）の観点から、米国FDAは妊婦等が特定の種類の魚介類を摂取するのを制限するように勧告を出した¹⁾。その後、各国が同様の勧告を出したが、厚生労働省も2003年6月3日に「水銀を含有する魚介類等の摂食に関する注意事項」を出した²⁾。また、2004年3月にはJECFAがメチル水銀のPTWI（暫定耐容週間

摂取量)を3.3 µg/kg体重/週から1.6 µg/kg体重/週に変更した(ただし、総水銀のPTWIは5 µg/kg体重/週のまま継続されている)。さらに、平成17年8月12日に厚生労働省は、「妊婦への魚介類の摂食と水銀に関する注意事項」の変更案³⁾を示した。

このような状況のもとで、魚介類中のメチル水銀分析法のもつ意味が大きくなっている。現在の厚生労働省による公定法⁴⁾は、塩酸酸性ベンゼン抽出-システイン・アセテート溶液転溶-塩酸酸性ベンゼン再抽出-パックドカラム-ECD-GC分析によるものであるが、この方法では抽出過程でエマルジョンが形成され、また、メチル水銀の濃度が低くでるとの指摘がなされている。エマルジョンの形成には試料中のタンパク質や脂肪等が関与しているとされており、分析に際しては、これら試料成分の影響をできるだけ排除する必要がある。また、メチル水銀の抽出溶媒や再抽出溶媒としてベンゼンなどを使用することは、人への健康影響や排水基準の観点から問題がある。

そこで平成16年度の本研究では、従来法をベースにタンパク質の影響を軽減する目的でアルカリ/エタノール処理をした後、あるいは脂肪分の除去を目的にアセトン・トルエン処理をした後、塩酸酸性下でのメチル水銀の抽出溶媒及び再抽出溶媒としてトルエンを使用する分析法について検討を行った。

これまでに、エマルジョン形成を防ぐための改良前処理法が幾つか報告されており、その中で、アルカリ分解-ジチゾン抽出法⁵⁾はアルカリ分解によりタンパク質を分解し、ヘキサン洗浄により脂肪

を除去後、錯形成剤としてジチゾンを使用することにより、効率よくメチル水銀を抽出することができる方法とされており、環境省法⁶⁾としても採用されている。

平成17年度は、環境省法としても採用されているアルカリ分解-ジチゾン抽出法に準拠し、添加回収、再現性及び実用性等について検証を行った。また、平成16年度に比較的添加回収率の良かったアセトン/トルエン前処理法-システイン抽出法との比較を行った。

今年度は、(1)魚介類中のメチル水銀分析法として高濃度塩酸酸性トルエン抽出-システイン・アセテート溶液転溶-塩酸酸性トルエン再抽出-キャピラリーカラム-ECD-GC法(抽出法I)を採用し、同時に、環境省法のように、抽出処理した検量線を用いる方法を検討した。また、アセトン・トルエン前処理を追加する方法(抽出法II)を4魚種の筋肉試料に応用して、抽出法Iとの比較を行った。

さらに、(2)この試験法について、メバチマグロ乾燥粉末試料を用いて、3機関による共同試験を実施した。

B-1. 研究方法

1. 試料

試料はキハダマグロ(赤身)、マサバ(筋肉)、キダイ(筋肉)及び養殖クロマグロ(中トロ)各2試料を用いた。試料は凍結保存し、使用する前日にブレンダーで均一にした。

2. 試薬

メチル水銀の測定に用いる溶媒は残留農薬分析用を、その他の試薬は特級を使用し、総水銀の測定には日本インスツルメンツ社

製の添加剤を使用した。

メチル水銀標準溶液：塩化メチル水銀 125.2 mg をトルエンに溶解し、100 ml とした（水銀として $1000 \mu\text{g/ml}$ ）。さらに、これをトルエンで 10 倍及び 100 倍希釈し、それぞれメチル水銀標準溶液（水銀として 100 及び $10 \mu\text{g/ml}$ ）とした。

3. 装置及び器具

3. 1 塩化メチル水銀分析

GC: Agilent Technologies 5890 SERIES II (ECD)

カラム：ULBON HR-Thermon-Hg (0.53mm × 15m)

カラム温度： 100°C (1min) - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - 160°C (5min)

注入口温度： 200°C

検出器温度： 230°C

キャリアーガス：He (8 ~ 10ml/min)

注入量： $2 \mu\text{l}$

3. 2 総水銀

半自動微量水銀分析装置：日本インストルメンツ社製〔試料加熱気化・金アマルガム捕集装置（マーキュリー/MA-1S）、水銀検出装置（マーキュリー/MD-1）〕

4. 分析法

4. 1 メチル水銀分析法

抽出法 I

高濃度塩酸酸性トルエン抽出 - システイン・アセテート溶液転溶 - 塩酸酸性トルエン再抽出 - キャピラリーカラム - ECD-GC 法 (図 1 - 1)。

抽出法 II

アセトン・トルエン処理 - 高濃度塩酸酸性トルエン抽出 - システイン・アセテート溶液転溶 - 塩酸酸性トルエン再抽出 - キャピラリーカラム - ECD-GC 法 (図 1

- 2)。

メチル水銀濃度計算法

メチル水銀濃度 ($\mu\text{g/g}$) = $A(\mu\text{g/ml}) \times B \times D/C \times 1/E$

A: 検量線より求めた試験溶液中のメチル水銀濃度 (水銀として) $\mu\text{g/ml}$

B: 再抽出に使用したトルエン量 ml

C: 分離回収システイン・アセテート溶液量 ml

D: システイン・アセテート溶液添加量 ml

E: 試料採取量 g

メチル水銀の検量線作成方法

メチル水銀・システイン標準溶液：2 種のメチル水銀標準溶液 (水銀として 10 及び $100 \mu\text{g/ml}$) 1ml を 1% システイン溶液 (L-システイン塩酸塩 1.0g、酢酸ナトリウム三水和物 0.8g を水に溶解して 100ml にしたもの) 10ml でそれぞれ 3 分間振とう抽出し、暫時静置後、下層 (水層) を共栓試験管にとり、2500rpm で 10 分間遠心分離した (1 及び $10 \mu\text{g/ml}$)。 (用時調製)

メチル水銀・システイン標準溶液 (1 及び $10 \mu\text{g/ml}$) 各 20、40、 $80 \mu\text{l}$ (添加量 0.02、0.04、0.08、0.2、0.4 及び $0.8 \mu\text{g}$) をガラス栓付き 50ml 遠心管にそれぞれ採り、続いて、図 1 - 1 の 9mol/L 塩酸を加える操作から同様に処理して検量線用標準溶液を調製した。最終トルエン溶液中のメチル水銀濃度は 0.0025、0.005、0.01、0.025、0.05 及び $0.1 \mu\text{g/ml}$ となる。同時に、抽出に使用する試薬等からのブランクをチェックするため、メチル水銀無添加の検量線標準溶液を調製した。

また、メチル水銀標準溶液 $10 \mu\text{g/ml}$ から抽出処理の場合と同様に $0.0025 \sim 0.1 \mu\text{g/ml}$ の無処理の検量線用標準溶液を作成

した。

4. 2 総水銀

日本インスツルメンツ社製半自動微量水銀分析装置で分析した。

均一試料 30mg~100mg を精秤して試験用の試料とした。

B-2. 研究方法

1. 試料の調製

検体として市販のメバチマグロを購入した。メバチマグロ可食部約 3 kg を細切り、ステンレストレーに入れ、凍結乾燥器により凍結乾燥した。凍結乾燥後、フードミルを用いて粉碎均一化した後、密閉容器 50 個にそれぞれ約 5 g 入れ、分析用模擬試料を作製した。

また、凍結乾燥前後の重量差から可食部の水分を算出した。

密閉容器には番号を付して識別を行った。これらの分析用模擬試料のうち、ランダムに選択した 10 個(メチル水銀については選択した 10 個のうち 5 個)を均質性試験に供し、別途ランダムに選択した 5 個を安定性試験に供した。

なお、陰性検体として市販のムキエビを購入した。これを均一化し、添加回収試験用の試料とした。

2. 均一性試験および安定性試験

作製した分析用模擬試料について、その均質性確認のため均質性試験を実施した。また、共同試験実施期間中の安定性確認のために、共同試験終了後安定性試験を実施した。安定性試験を実施するまでは、試料は冷凍状態で保管した。

3 試験方法

3. 1 メチル水銀の定量

① 試薬

塩化メチル水銀標準品 [ジーエルサイエンス株式会社]

アセトン：残留農薬・PCB 試験用 [和光純薬工業株式会社]

ヘキサン：残留農薬・PCB 試験用 [和光純薬工業株式会社]

トルエン：残留農薬・PCB 試験用 [和光純薬工業株式会社]

塩酸：特級 [関東化学株式会社]

塩化ナトリウム：特級 [関東化学株式会社]

酢酸ナトリウム三水和物：特級 [シグマアルドリッチジャパン株式会社]

L-システイン塩酸塩一水和物：特級 [和光純薬工業株式会社]

硫酸ナトリウム(無水)：PCB 分析用 [関東化学株式会社]

② 標準溶液の調製

塩化メチル水銀標準品 125.2 mg を量りとり、トルエンに溶解、100 ml 定容し、塩化メチル水銀を水銀として 1,000 $\mu\text{g/ml}$ 含む塩化メチル水銀標準原液を調製した。これをトルエンで希釈し、塩化メチル水銀を水銀として 10 $\mu\text{g/ml}$ 含む塩化メチル水銀標準溶液を調製した。

塩化メチル水銀標準溶液 (10 $\mu\text{g/ml}$) 1 ml をシステイン・アセテート溶液^{注1)} 10 ml で 3 分間振とう抽出し、暫時静置後、下層(水層)を共栓試験管にとり、2500 rpm で 10 分間遠心分離することによりメチル水銀を水銀として 1 $\mu\text{g/ml}$ 含むメチル水銀・システイン標準溶液を調製した(用時調製)。

注 1) システイン・アセテート溶液

L-システイン塩酸塩一水和物 1.0 g、酢酸ナトリウム三水和物 0.8 g 及び塩化ナトリ

ウム 12.5 g をイオン交換水に溶解し、100 ml に定容したもの(用時調製)。

③ 検量線の作成

メチル水銀・システイン標準溶液(1 μ g/ml (Hg として)) 0、20、40、80、120 及び 160 μ l をガラス栓付き 50ml 容遠心管にそれぞれ採取した。これ以降は、次項④における 9 mol/l 塩酸を加える操作から試料と同様に操作して検量線用標準溶液を調製した。これにより最終トルエン溶液中のメチル水銀濃度が 0、0.0025、0.005、0.01、0.015 及び 0.02 μ g/ml となる検量線用標準溶液を調製した。

調製した検量線用標準溶液をそれぞれ GC に注入し、得られたピーク面積を測定した。空試験溶液の値を用いて検量線用標準溶液の値を補正し、補正したメチル水銀のピーク面積から最小二乗法により検量線を作成した。

改良分析法においては、各濃度の標準溶液は試験溶液と同様の操作を行って調製した。これにより検量線を作成し、試料中のメチル水銀を定量した。

④ 装置条件

〈ガスクロマトグラフ操作条件〉

機種：HP5890PLUS II [HEWLETT PACKARD Inc.]

検出器：ECD

カラム^{注2)}：ULBON HR-Thermon-HG[信和化工株式会社]、 ϕ 0.53 mm \times 15 m

温度：試料注入口 200 $^{\circ}$ C、検出器 230 $^{\circ}$ C、カラム 150 $^{\circ}$ C

ガス圧力：ヘリウム(キャリアーガス) 100 kPa、窒素(追加ガス) 100 kPa

注入量：2 μ l

注2) 注入口側に 30 cm 程度の不活性

カラムを接続し、測定ごとに交換した。同時にインサートも、測定ごとに交換した。

⑤ 分析操作^{注3)}

それぞれの密栓容器から分析用模擬試料を 0.25 g をガラス栓付き 50 ml 容遠心管に量りとり、9 mol/l 塩酸 2.5 ml を加えてガラス棒でよく攪拌混合した。トルエン 20 ml を加え、5 分間振とう抽出し、2500 rpm で 10 分間遠心分離後、トルエン層を駒込ピペットで 100 ml 容分液ロートに移した。さらに 3 回、トルエン 20 ml を加えて同様な操作を行い、トルエン層を合わせた。合わせたトルエン層を 20%塩化ナトリウム溶液 20 ml で 3 回洗浄した^{注4)}。100ml 容分液ロート中のトルエン層を別の 100 ml 容分液ロートに移した。トルエン層にシステイン・アセテート溶液 6 ml を加え、5 分間振とう抽出した。暫時静置後、下層(水層)を 10ml 容共栓試験管に移し、2500 rpm で 10 分間遠心分離した。水層 3 ml を正確に 25 ml 容分液ロートに採り、濃塩酸 1 ml、トルエン 4 ml を加え、5 分間振とう抽出した。暫時静置後、トルエン層を無水硫酸ナトリウム約 2 g 加えた共栓試験管に移した。よく振とうし、脱水後、直ちにトルエン層を別の共栓試験管に移して GC-ECD の試験溶液とした。

均質性試験及び安定性試験とも 5 回分析操作を実施した。

改良分析法を用いて、分析用模擬試料(メバチマグロ)のメチル水銀の分析を行い、別途総水銀を分析した。改良試験法における、総水銀に対するメチル水銀の比率も算出した。

注3) 使用する器具等は予めアセトン、ヘキサンで順次洗浄した。

注4)3回目の洗液がpH6程度であることを確認する必要がある。pH6以上の場合にはさらに洗浄を行うが、メチル水銀の回収率が低下する可能性があるため、洗浄操作は注意深く行う必要がある。

試験溶液をガスクロマトグラフに注入し、ピーク面積値を測定した。検量線から試験溶液中のメチル水銀濃度を求め、次式から試料中のメチル水銀濃度を算出した。

なお、分析用模擬試料については、メチル水銀濃度が高かったため、試験溶液を10倍に希釈して測定した。

$$\text{メチル水銀}(\mu\text{g/g}) = A \times 4 \times 6/3 \times B \times 1/W$$

A：試験液中のメチル水銀濃度($\mu\text{g/ml}$)

B：希釈率

W：試料採取量(g)

⑥ 添加回収試験

添加回収試験用試料(ムキエビ)1gについて、1回分析操作を実施して陰性検体であることを確認し、添加回収試験に供した。添加回収試験用試料は各機関で調製を行った。添加回収試験は添加回収試験用試料1gにメチル水銀を50ng(水銀として)添加し、3回分析操作を実施し、その回収率を求めた。

3. 2 総水銀の定量

① 試薬

水銀標準液：原子吸光分析用[関東化学株式会社]

硝酸(1.38)：精密分析用[シグマアルドリッチジャパン株式会社]

硫酸：精密分析用[和光純薬工業株式会社]

過マンガン酸カリウム：特級[シグマアル

ドリッチジャパン株式会社]

塩化ヒドロキシルアンモニウム：特級[関東化学株式会社]

塩化すず(II)二水和物：特級[シグマアルドリッチジャパン株式会社]

② 検量線の作成

水銀標準液を適宜希釈した後、0~0.08 $\mu\text{g/ml}$ を段階的に測定し、得られた吸光度より検量線を作成した。

③ 分析操作及び定量

それぞれの密栓容器から分析用模擬試料0.25gを還流冷却器を付けた100ml容なす形フラスコに量りとり、硝酸約20ml及び硫酸4mlを徐々に加え、石綿上直火で褐色の煙の発生が終わるまで加熱した。冷後、過マンガン酸カリウム約0.5gを加え、加熱した。液の紫紅色が消えたときは、更に過マンガン酸カリウム約0.5gを加え、加熱した。

冷後、還流冷却器を水で洗い、その洗液を合わせた後、液の色が無色透明となるまで20%塩酸ヒドロキシルアミン溶液を滴下した。100ml容メスフラスコに移し替えた後、水で定容したものを試験溶液とした。

試験溶液の適量を200ml容三角フラスコに取り、水を加えて全量を100mlとした後、三角フラスコを水銀測定用原子吸光分析装置に設置し、10%塩化第一すず溶液2mlを加え、密栓した後、バブリングを開始し、総水銀の定量を行った。

均質性試験については10回、安定性試験については5回分析操作を実施した。

④ 装置条件

<還元気化原子吸光光度計操作条件>

機種：HG200及びHG-320J[平沼産業株式会社]