

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

食品中の有害物質等の摂取量の調査及び

評価に関する研究

平成16年度～18年度 総合研究報告書

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

国立保健医療科学院 杉山 英男

目 次

I. 総合研究報告	
食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究	1
主任研究者 松田りえ子	
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	2
松田りえ子	
メチル水銀試験法の改良と鯨肉中水銀分布調査への応用	10
米谷 民雄	
食品中の放射性核種の摂取量調査・評価研究	17
杉山 英男	
必須アミノ酸製品等による健康影響に関する調査研究	26
米谷 民雄	
カビ毒同時試験法開発と分布調査研究	30
小西 良子	
II. 研究成果の刊行に関する一覧表	35
III. 研究成果の刊行物・別刷	

総合研究報告

食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究

松田 りえ子

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）
平成16～18年 総合研究報告書

食品中の有害物質等の摂取量の調査及び評価に関する研究
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

食品安全性評価のために広範囲の食品中の有害物質に係わる汚染データの収集，食品危害事例の分析，有害物質分析法の改良について，平成16年～18年にわたり研究を実施した．日常食の汚染物質摂取量調査研究においては，毎年度，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．汚染物モニタリング調査研究においては，全国約50カ所の地方衛生研究所における食品中汚染物検査データ約100万件を収集し，食品中の汚染物の検査の状況，各汚染物の検出率，複数の汚染物による汚染状況を明らかにした．

国内の流通食品に含まれる放射性核種の量と，その摂取量および被ばく線量を明らかにするために，マーケットバスケット方式による放射性核種の摂取量調査・評価研究を実施した．日本国内のほぼ全域にわたる12地域で試料を調製した後， γ 線放出核種（人工放射性核種の放射性Csおよび天然放射性核種の ^{40}K や ^{214}Bi ， ^{212}Pb などのウラン系列，トリウム系列）， β 線を放出する人工放射性核種の ^{90}Sr ， ^{238}U を対象として測定，分析を行い，これらの濃度を基本としてその1日摂取量と被ばく線量を算出，推定し評価を試みた．その結果，いずれの放射性核種も濃度ならびに1日摂取量は小さく，各地域における分布状況についても大きな差はみられなかった．これより，今回の研究では食品摂取に伴う国内各地域の公衆の成人に対する被ばく線量は小さいことが評価され，食品中の放射能に対する安心・安全確保を推進するための一つの基礎的な資料が集積された．

汚染物の分析法開発研究においては，メチル水銀及びカビ毒類を扱った．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。平成 18 年度は、2 年間の成果である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 法を採用し、抽出処理した検量線を用いる方法を検討した。その結果、筋肉部からのメチル水銀の添加回収率は 101% であり、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。メバチマグロ模擬試料を用いて、3 機関による共同試験を試みた結果、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。食品中のカビ毒汚染はヒトや産業動物に健康被害を起こすことが知られている。近年分析法の発達により、単一の食品に複数のカビ毒が汚染していることが報告されるようになり、複合汚染による健康への影響も国際機関の毒性評価において問題になりつつある。しかし、現在のところ複数のカビ毒の分析の方法はほとんど開発されていない。本研究では、穀物に多く汚染事例のあるフザリウム属マイコトキシン 7 種類を 1 種類の前処理で一斉分析できる方法を確立した。

食品危害事例分析のため、2003 年度から 2004 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。

分担研究者

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 国立医薬品食品衛生研究所
杉山 英男 国立保健医療科学院

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

A. 研究目的

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。

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。

なお、平成16年度から国民栄養調査方式の変更に基づいて、試料調製のための食品分類を変更した。

汚染物モニタリング調査では、毎年全国約50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。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。

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

Table 1 に全参加機関から報告された、ヘキサクロシクロヘキサン(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2002～2006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 α 及び β HCH摂取量の平均値は2002年～2004年に低下傾向を示したが、2005年は β HCHがやや増加し、2006年には α 、 β 共に増加した。一方、 γ HCHの摂取量は2004年に高値を示したが2005及び2006年には例年通りの値となった。 δ -HCHを検出した機関はなかった。総HCH摂取量は2004年と2006年が同程度で、他の年の倍程度であった。

2002～2006年間の総DDT摂取量の平均値は概ね一定であった。異性体中では、どの年もp,p'-DDEの摂取量が最も高かった。ディルドリン摂取量は2004年にやや高い値となった。ヘプタクロルエポキサイドは2005年、2006年と連続して高い摂取量となったが、一箇所の機関が大きな摂取量を報告したための増加であり、中央値は0であった。HCB摂取量は2004年にはやや高かったが、他の年はほぼ同程度であった。PCB摂取量は2005年に1 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ に近い値を示したが、他の年はほぼ一定で0.5 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ であった。

有機リン系農薬のマラチオン、ダイアジノン、MEPは検出の頻度は低く、摂取量の中央値は5年間を通じて0 $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ であった。

2004年には比較的高い濃度のマラチオンを含んだ試料があり、5年間のなかで突出して高い摂取量となっている。

金属類中、鉛摂取量は2004年に例年より25%程度が増加したが、2005及び2006年は例年通りの値となった。カドミウム摂取量にはやや低下の傾向がみられ、2006年もこの傾向が続いている。水銀の摂取量は2005年にやや高く、2006年はやや低い結果となった。

Fig. 1には調査を開始した1977年からの摂

取量年次推移を示した。HCH, DDTを初めとして、有機塩素系農薬の摂取量は、1990年代までに激減している。PCBの摂取量も減少しているが、1994年以降は横這い状態が継続している。有機リン系農薬の摂取量も減少し、ほとんど0であるが、散発的に検出される年がある。

これに対し、金属類の摂取量は鉛以外はほとんど変化していない。鉛の摂取量は調査開始時の40%程度に下がっているが、2000年以降はほぼ一定の値を示している。

食品群別の汚染物の摂取傾向は例年変化無く、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。

汚染物モニタリング調査において、収集されたデータ数及び汚染物が検出されたデータ数の推移を Table 2 に示す。2003年までは例年約20万件、1万試料についてデータが報告されていたが、2004年には検査数・試料数共に増加した。検査数は2005年、2006年も増加傾向が続いているが、試料数はかなり低下している。ポジティブリスト制度施行に伴い、対象となる農薬数が飛躍的に増加したこと、及びGC/MSあるいはLC/MSを用いて多数の農薬を一度に分析できる方法が整備されたことによって、このような検査数の増加がみられたと考えられる。

何らかの汚染物が検出されたデータは、2004年以降は全体の2%以下で、それまでの年よりも減少している。あった。また、試料数を基本とした検出率は2005年以降に急激に増加して25%以上となった。農薬・動物薬等の意図的汚染物のみに限定しても、この傾向は現れており、検出率は1%以下に、試料数を元にした検出率は15%以上に増加して

いる。

2005年から野菜・果実の検査数が減少し、卵・肉のような畜産製品の検査数が相対的に上位となっている。検査数の多い野菜は、ねぎ、ブロッコリー、キャベツ等であった。

農薬等の検出率の高い食品は、西洋なし、りんご、オレンジ、レモン、スイーティ、グレープフルーツ、桜桃、日本なし、いちごで、柑橘類を含め果実が主であった。オレンジ等の柑橘類ではイマザリル・チアベンダゾール、オルトフェニルフェノール等の他にクロルピリホスが高率に検出された。その他の果実ではクレソキシムメチルの検出が目立った。

1 検体当たりによくの農薬が検出された作物は、なし、リンゴが多く、他にトマト、セロリ、未成熟インゲンであった。

検査数の多い汚染物はクロルピリホス、マラチオン、フェニトロチオン、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であった。

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。

汚染物モニタリング調査においては3年間延べ150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。

E. 研究発表

1. 論文発表

特になし

2. 学会発表

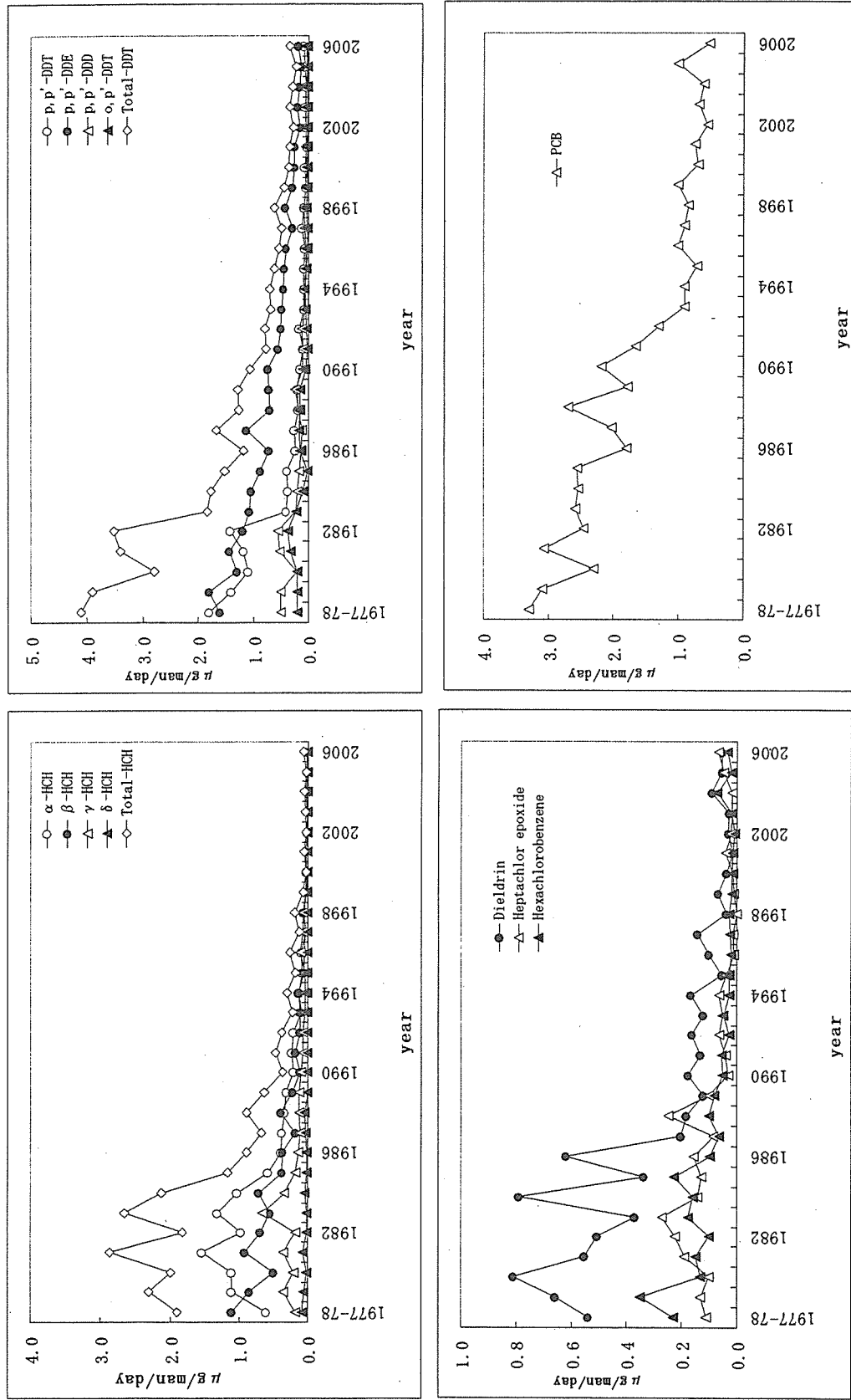
1. 松田りえ子, 五十嵐敦子, 豊田正武*, 米谷民雄: トータルダイエツト試料により推定した汚染物摂取量の推移, 第88回日本食品衛生学会学術講演会(2004.11)

Table 1 污染物摄入量年次推移

LQ : 各機関独自, 単位 : $\mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$

YEAR	MEAN										MEDIAN										ADI (FAO/WHO)			
	2002		2003		2004		2005		2006		2002		2003		2004		2005		2006		$\mu\text{g}/50\text{kg}$	mg/kg		
	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ	ND=0	ND=1/2LQ				
機関数	9	10	9	9	10	9	10	9	10	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	0.013									
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									
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									
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							0.008		
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	0.000	0.018							625	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-DDDE	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	0.148	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	0.014	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	0.014	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							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.Epoxyde	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	0.572	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	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	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	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									

Figure 1 トータルダイエット調査から推定した汚染物摂取量年次推移
各機関平均値, ND=0



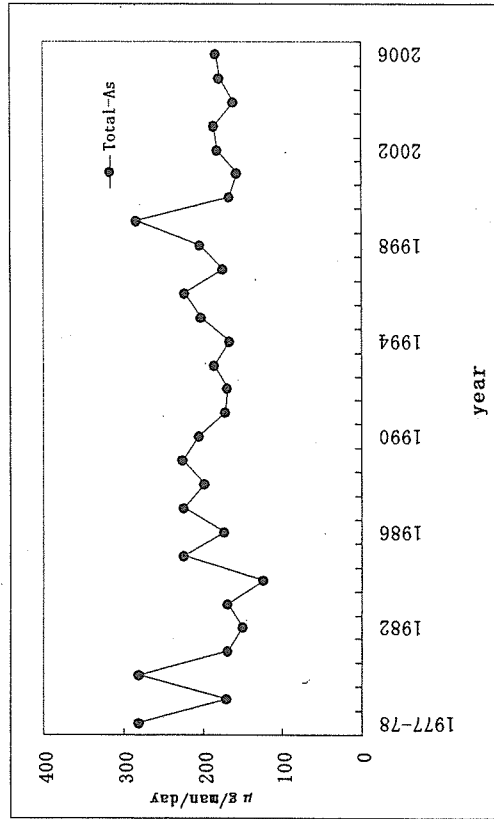
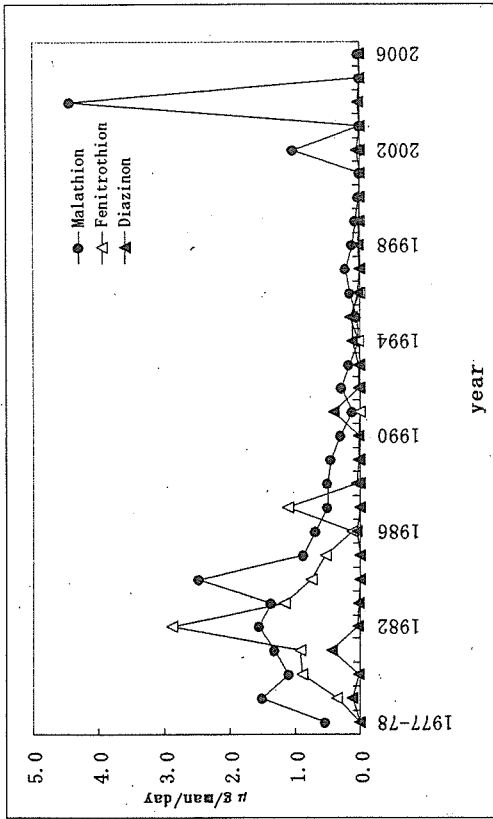
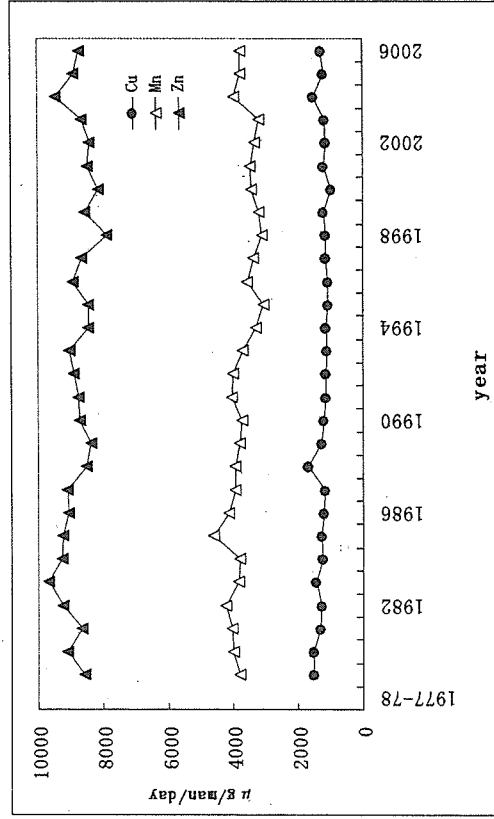
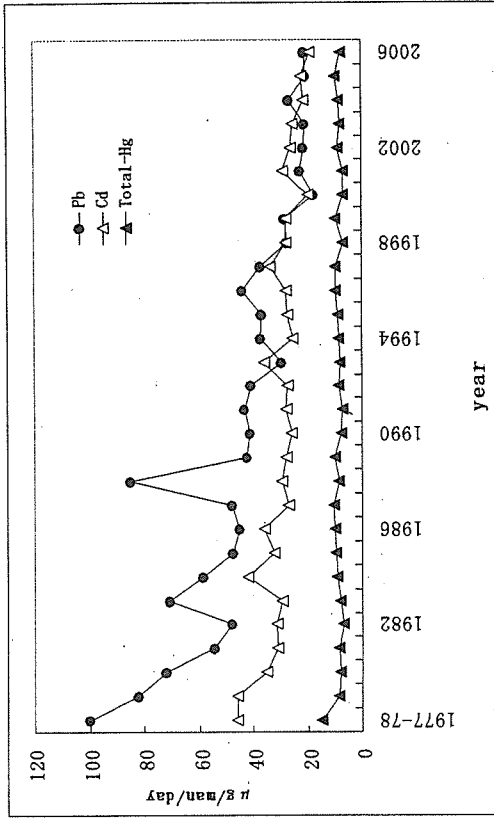


Table 2 汚染物モニタリングにおける汚染物の検出状況

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

メチル水銀試験法の改良と魚介類中水銀分布調査への応用

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

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取に関する注意事項」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取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-パッキドカラム-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、ヘキサソール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。

ついで平成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。

平成 18 年度は、最終的な改良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、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

分析法開発においては、以下の研究方法を用いた。

1. 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。

2. 装置及び器具

2. 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°C/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 µl

2. 2 総水銀

半自動微量水銀分析装置: 日本インスツル

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)]

3. メチル水銀分析法

平成 18 年度には、以下の 2 つの抽出法を採用した。

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)。

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 2)。

4. 共同試験用模擬試料の調製

市販のメバチマグロの可食部約 3 kg を細切し、ステンレストレーに入れ、凍結乾燥器により凍結乾燥後、フードミルを用いて粉碎均一化して、模擬試料を作製した。作製した分析用模擬試料につき、均質性試験と安定性試験を実施した。

C. 研究結果

平成 16 年度

ULBON HR-Thermon-Hg (0.53 mm×15 m) キャピラリーカラムを採用した。カラム温度を 160°C 一定条件で測定すると塩化メチル水銀のカラム分離及びピーク形状が悪かったが、カラム温度を 100°C から 160°C まで 10°C / 分の昇温条件で測定することによりそれらが改善された。

公定法をベースにし、タンパク質の影響を軽減する目的でアルカリ/エタノール分解を、

あるいは脂肪分除去の目的でアセトン・トルエン処理をした後、ベンゼンのかわりにトルエンを使用して塩酸酸性下にてメチル水銀の抽出及び再抽出をする方法について検討を行った。その結果、アセトン・トルエン処理を加えた抽出法では塩化メチル水銀の添加回収率は85.9%に上昇したが、アルカリ/エタノール分解を加えた場合は70%台であった。また、総水銀に対するメチル水銀の含有率はすべて80%程度であった。

平成17年度

環境省法として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、前年度に比較的添加回収率の良かったアセトン/トルエン前処理法との比較を行った。その結果、環境省法によるマサバ筋肉部からの塩化メチル水銀の添加回収率は95-100%であり、総水銀に対するメチル水銀の含有率は95-100%であった。高い添加回収率及び総水銀に対するメチル水銀含有率は、標準溶液も抽出処理する検量線作成法によるものと考えられた。環境省法では回収率等は高くなるが、操作が非常に煩雑で熟練を要すると考えられた。

平成18年度

最終的方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、この方法について、メバチマグロ模擬試料を用いて、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。また、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。

D. 考察

平成16年度

現行の公定法は昭和48年環乳第99号で示された古い方法で、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によるものである。ベンゼン直接抽出ではエマルジョンが形成されるため、従来から問題となっていたが、未だ改定されていない。

一方、「食品衛生検査指針理化学編」⁵⁾においては、環境庁の赤木氏が開発した分析法が収載されている。また、その方法に準じた方法が「水銀分析マニュアル」⁶⁾として平成16年3月に環境省から出されている。

平成16年度は、システイン・アセテートを用いる公定法をベースに、エマルジョン形成を防ぐために、タンパク質の影響を軽減するためのアルカリ/エタノール処理と、脂肪除去目的のアセトン・トルエン処理の効果を検討した。その結果、アセトン・トルエン処理を加えた抽出法によるメチル水銀の添加回収率は85.9%に上昇したが、アルカリ/エタノール処理では70%台であった。総水銀に対するメ

チル水銀の含有率は、どちらも 80%程度であった。このように、メチル水銀／総水銀比の若干の改善は認められたが、未だ環境省法での値と比べると低かった。

そこで平成 17 年度は、錯形成剤としてジチゾンを用い、抽出処理した検量線を使用する環境省法を採用し、キャピラリーカラムに変更する方法を検討した。その結果、魚種、水銀濃度に関係なく、総水銀に占めるメチル水銀の含有率は 96%以上の高い値を示した。しかし、環境省法はアセトン/トルエン前抽出－システイン抽出法に比べ操作が煩雑で、かなりの熟練を要すると考えられた。

一方、同時に行ったメチル水銀・システイン溶液の抽出操作での回収率の検討結果から、システイン抽出法においても、抽出処理した検量線を用いることにより、添加回収率及び総水銀に対するメチル水銀の含有率は高い値を示すものと推察された。

そこで、平成 18 年度は、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）において、抽出処理した検量線を用いることを検討した。その結果、前年度検討したアルカリ分解－ジチゾン法（環境省法）と同様に高い添加回収率及び総水銀に対するメチル水銀含有率が得られた。しかも、抽出操作が公定法と類似しているため、短時間の訓練により精度の高い分析結果を得ることが可能と考えられた。

この方法についてメバチマグロ模擬試料を用いて 3 機関の共同試験を行った結果、メチル水銀の総水銀に対する比率も高い値であり、また室内精度もよく、平均値もバラつかないことから、この改良法を用いて、多機関での

共同試験の実施が可能であると考えられた。

E. 結論

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）%であるため、錯形成剤としてシステインを用いる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 法においても、抽出処理した検量線を使用すれば、メチル水銀の添加回収率はほぼ 100%となり、また、筋肉中の総水銀に対するメチル水銀の比率は 84～100%（平均 92%）となった。

メバチマグロ模擬試料を用いて 3 機関による共同試験を行った結果、メチル水銀の測定精度は非常に高く、総水銀に対するメチル水銀の比率も 91～100%となった。この改良法を用いて、多機関での共同試験の実施が可能と考えられた。

F. 参考文献

- 1) <http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/admehg.html>
- 2) <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/06/s0603-3.html>
- 3) <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/suigin/dl/050812-2.pdf>
- 4) 「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）の別紙 2
- 5) 厚生労働省監修：食品衛生検査指針理化学編（2005）（社）日本食品衛生協会
- 6) 環境省編：水銀分析マニュアル，28-42（2004）
- 7) <http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/06/>

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

H. 知的財産所有権の出願・登録状況（予定も含む）

1. 特許取得

なし

2. 実用新案登録

なし

3. その他

なし

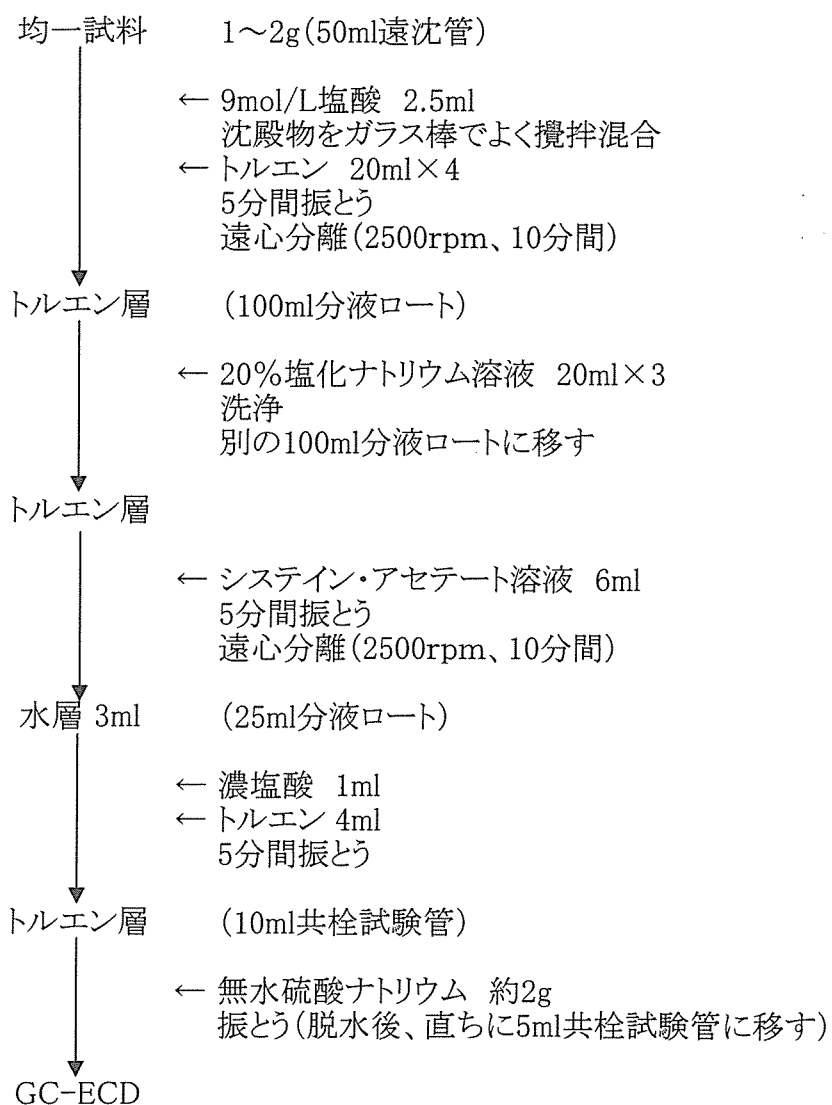


図1 魚介類中のメチル水銀の抽出法 I (一般魚介類)

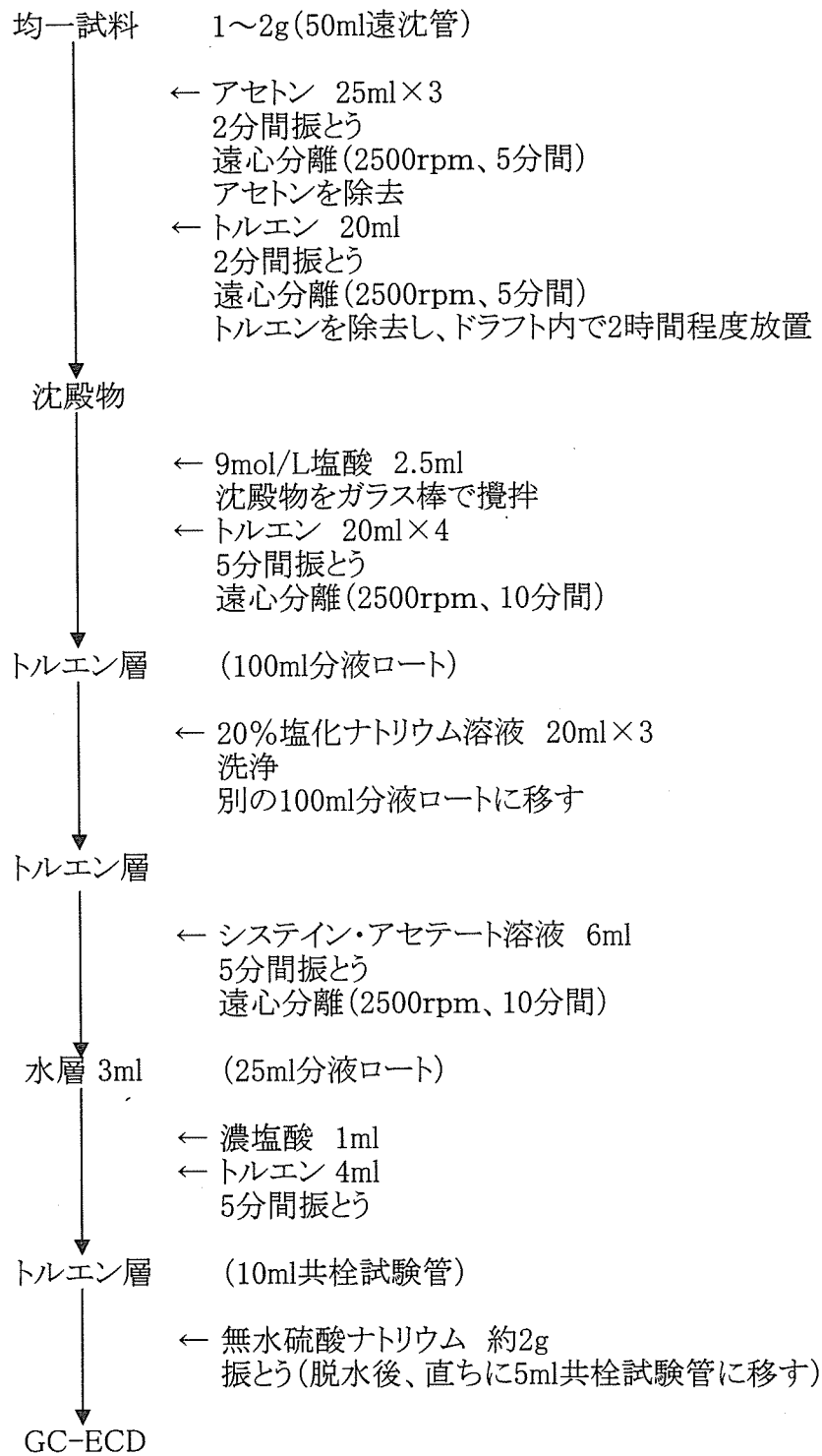


図2 魚介類中のメチル水銀の抽出法Ⅱ (高脂質含有組織(クジラ類の脂皮等))

食品中の放射性核種の摂取量調査・評価研究

1. 研究目的

食品中の有害物質の量とその分布状況を明らかにし、さらに、公衆による摂取量を推定、評価することは食品の安心・安全確保の推進に資する上での一つの重要な課題である。

本研究では、日本国内に流通する各種の食品を対象として、日常的に摂取される消費量データに基づき調製したトータルダイエツト試料について、人工ならびに天然 γ 線放出核種、 β 線放出核種(人工放射性核種)の ^{90}Sr 、および天然由来の U (^{238}U) の測定、分析を行う。これらの実測データをもとにして、各種食品区分群およびトータル食品中における放射性核種濃度と国内地域分布を明らかにする。さらに、このデータをもとにして日本人固有の食事摂取形態による放射性核種の暴露量(摂取量ならびに被ばく線量)を算出し、推定評価することを目的としてトータルダイエツトスタディ(以下、TDSと表記する)を実施した。

2. 研究方法

本TDSは平成16年度から平成18年度までの3年間、その研究方法は基本的に同一とした。調査研究対象地域は日本国内のほぼ全域を網羅する12地域として各年度4地域を選定した。対象食品はすでに実施中の化学物質のTDSに準じて飲料水を含む全14食品群に区分して対象地域において流通品を購入し、各

試料前処理：調製試料は凍結乾燥あるいは乾熱乾燥後に、450°Cで約24時間灰化处理し灰試料とした。

地域における消費量データに基づき各食品群を個別に調理して調製試料を得た。放射性核種は放射性Csなどの γ 線放出核種、 ^{90}Sr (人工放射性核種)および天然由来の U (^{238}U) とした。 ^{137}Cs および U は放射線緊急時における飲食物摂取制限に関する指標(原子力安全委員会)が設定されている放射性核種であり、これらに加えて被ばく寄与が大きいとされる ^{90}Sr ならびに実態把握の乏しい天然の γ 線放出核種も対象とした。食品(調理済み)からの1日摂取量と被ばく線量は測定、分析により得られた各放射性核種の放射能濃度をもとに算出し、推定評価した。

具体的な方法を以下に示す。

2-1. 試料

試料購入・調製：平成16年、17、18年の3年間、秋季に日本国内全12地域(北海道：札幌市、東北：仙台市、関東Ⅰ：さいたま市、東京都渋谷区、千葉市、関東Ⅱ：長野市、北陸：金沢市、東海：名古屋市、近畿Ⅰ：神戸市、近畿Ⅱ：奈良市、北九州：福岡市、南九州：那覇市)において飲料水を含む全14群に区分した食品を流通市場においてマーケットバスケットバスケット方式により購入した。購入食品は食品群ごとに炊く、ゆでる、炒める、煮る、焼く等の調理を行い、日本人の日常食を再現したトータルダイエツト試料を調製した。なお、調理にあたっては他の食品群の添加や混入は禁じた。

γ 線放出核種用試料：人工ならびに天然の γ 線放出核種(^{137}Cs 、 ^{134}Cs 、 ^{40}K 、ウラン系列、トリウム系列)の測定のために各食品群個別