

そこで、臭化カリウム・硫酸銅(Ⅱ)飽和硫酸添加トルエン抽出法を用いて、エマルジョン形成の抑制および抽出効率の向上について検討した。

具体的には、硫酸ならびに臭化カリウムの濃度、トルエン量、振とう時間およびシステイン濃度について検討した。なお、硫酸銅(Ⅱ)は硫酸に飽和量を溶解して使用した。検討の結果、硫酸ならびに臭化カリウム濃度およびトルエン量が抽出率に大きく影響することが明らかとなった。検討結果の一部を図3に示す。硫酸濃度が4 mol/mL、臭化カリウム濃度が1 mol/mLの場合に、最大のピーク面積値が得られることが分かる。その他の分析条件についても同様の検討を行い、最終的に硫酸濃度を4 mol/L、臭化カリウム濃度を1 mol/L、トルエン量を15 mL、振とう時間を45分間、システイン濃度を1%とすることで、認証値の95%以上の濃度に当たるメチル水銀が、一度の操作により抽出された。

上記抽出条件に従い、メカジキ、マグロ、およびツノザメを基材とする認証試料(CRM-7403a、ERMCE-464 および DOLT-4)からの抽出を試みた。その結果、トルエン抽出時にエマルジョンは生じなかったが、1%システイン溶液に逆抽出する際に、CRM-7403a、ERMCE-464 および DOLT-4 について、界面に若干のエマルジョンが生じることが確認された。これら試料に含まれる両親媒性物質の抽出が疑われたため、回収率を下げることなく、多試料からのメチル水銀の抽出が可能な方法とするため、トルエンを除去した後の水層をn-ヘキサンで洗浄することについて検討した。その結果、エマルジョンを消失させることが可能であ

った。

C.D. 4 分析法の性能評価

タラ、マグロ、メカジキおよびツノザメを基材とする計5種の認証標準試料(CRM-7402a、CRM-7403a、BCR-463、ERMCE-464、DOLT-4)を用いて、開発した分析法の性能を評価した。実験計画は、各試料を1日あたり2併行で分析し、これを5日実行することとした。各試料から得られた分析結果の平均値(n=10)の認証値に対する比を真度の推定値とした。また、得られた分析結果を一元配置の分散分析により解析し、算出された分散から併行および室内精度の推定値を算出した。性能評価結果のまとめを表1に示す。

分析した認証標準試料またそれに含まれるメチル水銀の濃度によらず、全ての試料について、厚労省が通知する「食品中の金属に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」(医薬食品局食品安全部長通知 食安発第0926001号)に示された目標値を満たす結果であった。これにより、本分析法の基本的な妥当性が確認されたと判断する。

今後、本法の適用が考えられる様々な食品についての適用性、またそれら食品における定量限界等について検証し、水銀の形態別摂取量推定についても検討する予定である。

E. 結論

フェニル誘導体化を介したメチル水銀のGC/MSによる新規分析法を開発した。またその性能を認証標準試料の分析を通じて評価した。性能評価の結果に基づき、4種の魚類(メチル水銀濃度は約0.5~5 mg/kg)を

通じて、妥当な分析結果の得られる方法であると判断した。今後、摂取量推定に使用する試料を中心に、様々な食品試料への適用性またそれら試料中での定量限界を検証した後、水銀の形態別摂取量推定を行う。

G. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

坂本智徳、赤木浩一、樋脇弘、渡邊敬浩、松田りえ子；第101回 日本食品衛生学会学術講演会(2010年9月16～17日；熊本県)

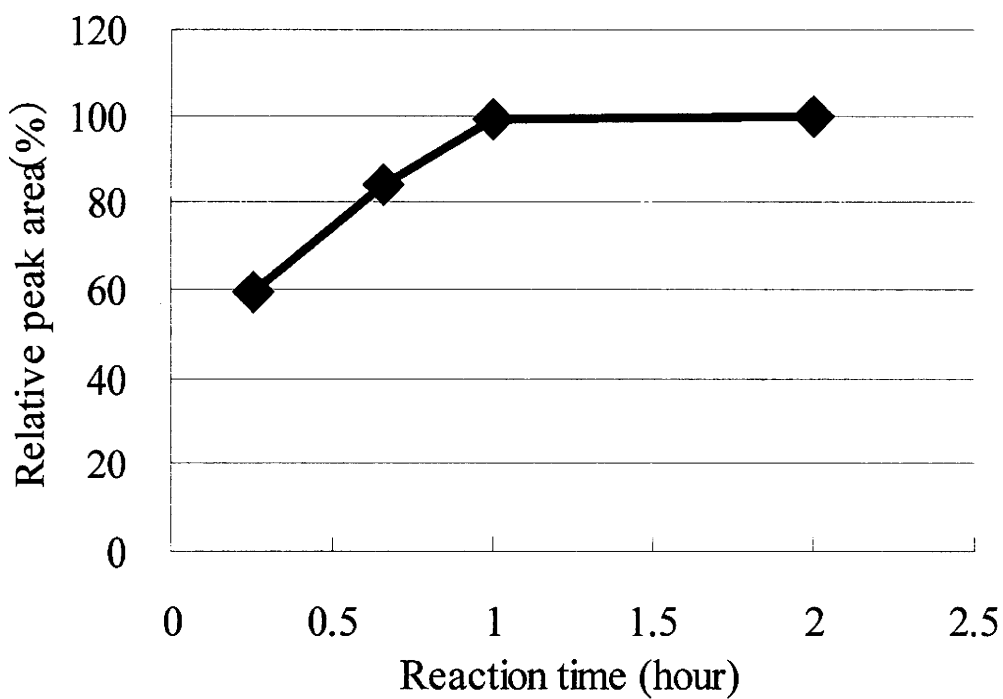


図 1-1 メチル水銀のフェニル誘導体化効率の至適化(反応時間の影響)

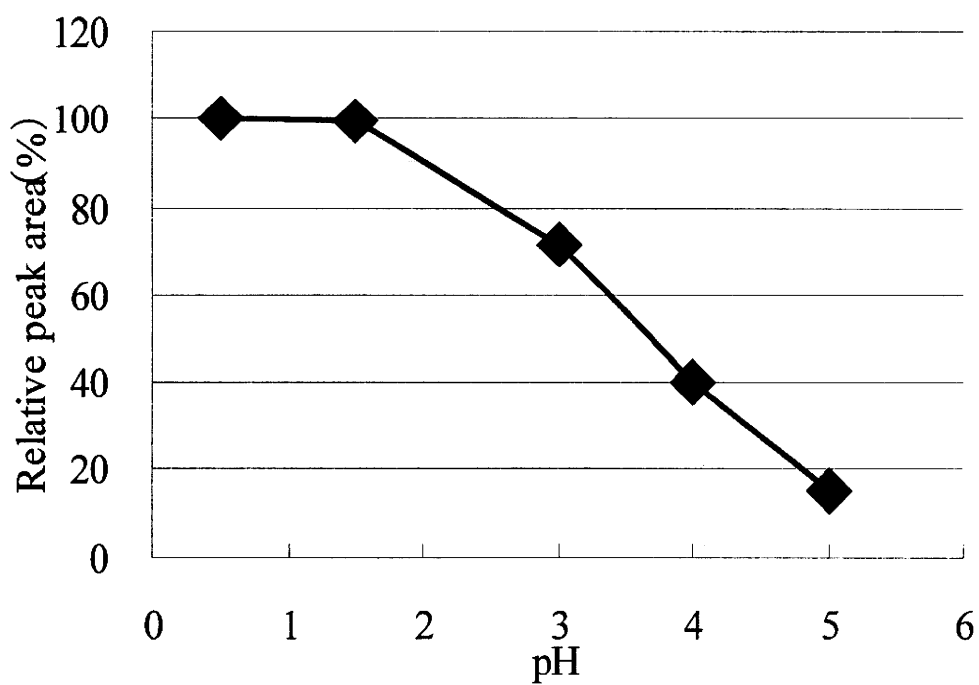


図 1-2 メチル水銀のフェニル誘導体化効率の至適化(反応 pH の影響)

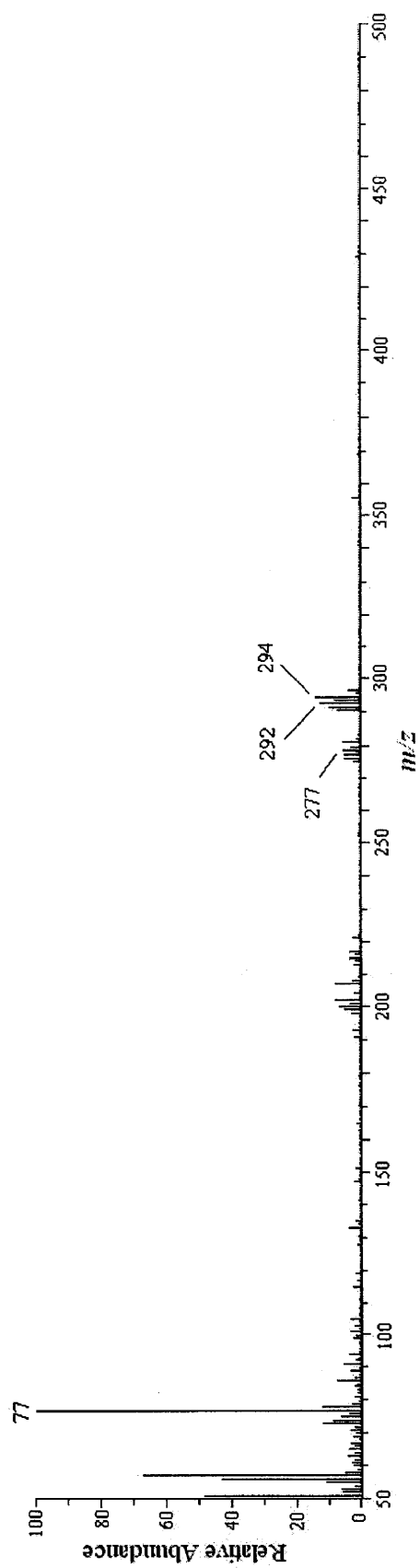


図2 フェニル化メチル水銀のマススペクトル

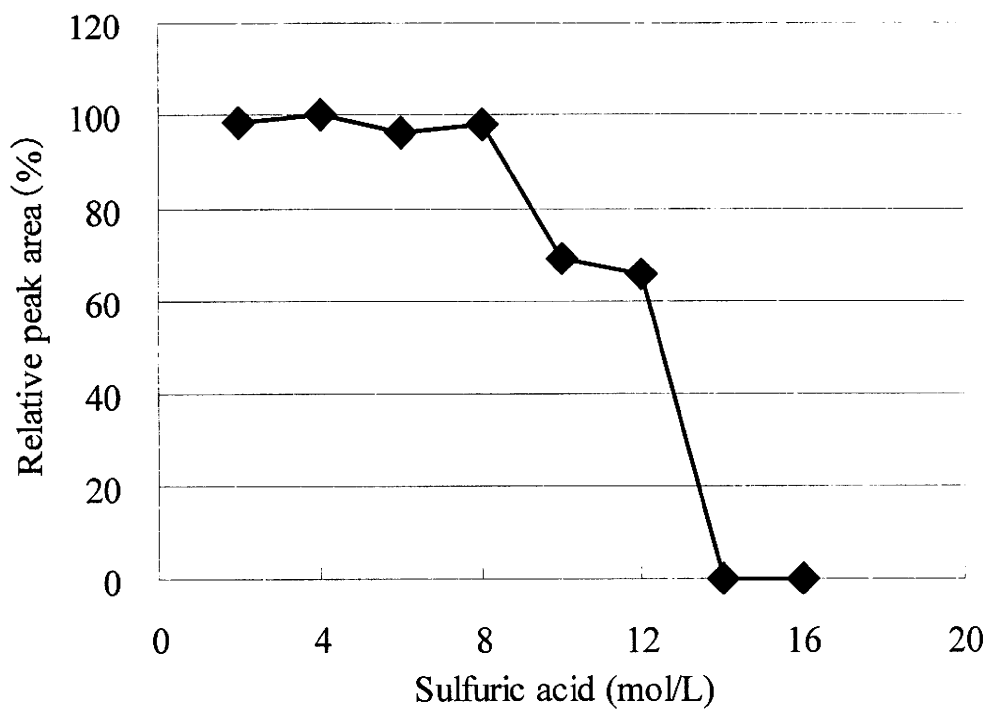


図 3-1 メチル水銀抽出条件の検討(硫酸濃度の影響)

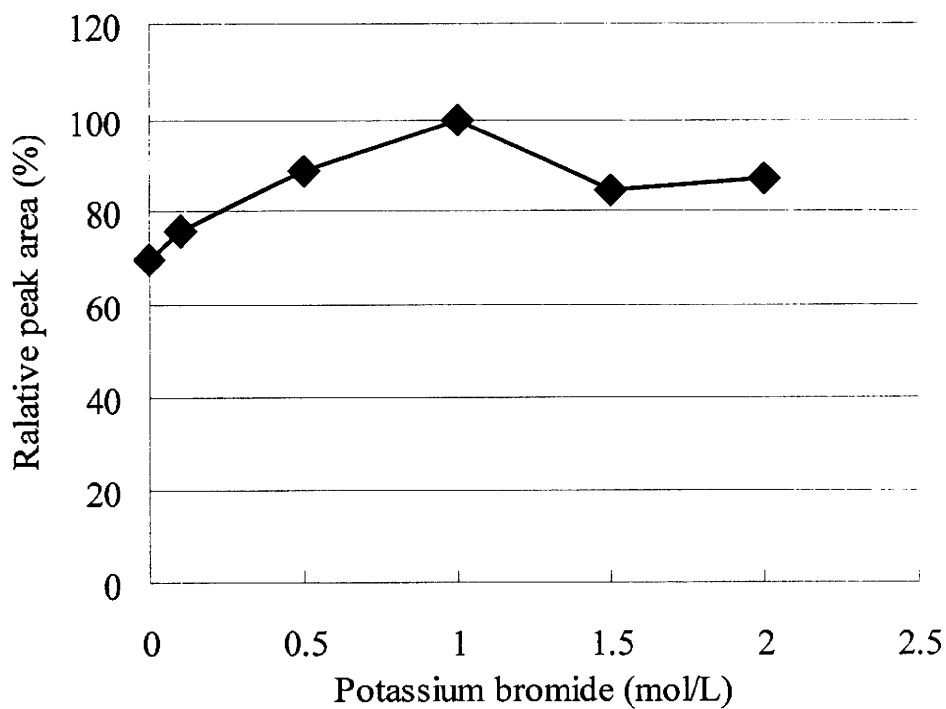


図 3-2 メチル水銀抽出条件の検討(臭化カリウム濃度の影響)

Sample	Certified Value ^{a)} (mg/kg)	Measured Value (mg/kg)					Mean ^{b)} (mg/kg)	Trueness (%)	Repeatability (RSD%)	Reproducibility within laboratory (RSD%)																																																															
		Days																																																																							
		1st	2nd	3rd	4th	5th																																																																			
CRM-7402a (cod fish tissue)	Portion 1	0.575	0.507	0.662	0.610	0.524	0.571	98	9.3	13.4																																																															
	Portion 2	0.570	0.484	0.655	0.483	0.543					CRM-7403a (swordfish tissue)	Portion 1	4.975	4.112	5.382	5.378	5.365	4.952	100	9.9	11.7	Portion 2	5.425	4.444	4.697	5.627	4.113	BCR-463 (tuna fish tissue)	Portion 1	2.564	3.381	3.734	3.246	3.527	3.280	108	9.6	11.1	Portion 2	3.157	3.675	3.426	3.243	2.851	ERMCE-464 (tuna fish tissue)	Portion 1	6.394	4.963	5.351	6.592	5.243	5.694	104	4.1	14.9	Portion 2	6.707	4.932	5.538	6.622	4.598	DOLT-4 (dogfish liver)	Portion 1	1.441	1.265	1.435	1.344	1.273	1.364	103	7.1	10.0	Portion 2
CRM-7403a (swordfish tissue)	Portion 1	4.975	4.112	5.382	5.378	5.365	4.952	100	9.9	11.7																																																															
	Portion 2	5.425	4.444	4.697	5.627	4.113					BCR-463 (tuna fish tissue)	Portion 1	2.564	3.381	3.734	3.246	3.527	3.280	108	9.6	11.1	Portion 2	3.157	3.675	3.426	3.243	2.851	ERMCE-464 (tuna fish tissue)	Portion 1	6.394	4.963	5.351	6.592	5.243	5.694	104	4.1	14.9	Portion 2	6.707	4.932	5.538	6.622	4.598	DOLT-4 (dogfish liver)	Portion 1	1.441	1.265	1.435	1.344	1.273	1.364	103	7.1	10.0	Portion 2	1.498	1.302	1.358	1.595	1.128												
BCR-463 (tuna fish tissue)	Portion 1	2.564	3.381	3.734	3.246	3.527	3.280	108	9.6	11.1																																																															
	Portion 2	3.157	3.675	3.426	3.243	2.851					ERMCE-464 (tuna fish tissue)	Portion 1	6.394	4.963	5.351	6.592	5.243	5.694	104	4.1	14.9	Portion 2	6.707	4.932	5.538	6.622	4.598	DOLT-4 (dogfish liver)	Portion 1	1.441	1.265	1.435	1.344	1.273	1.364	103	7.1	10.0	Portion 2	1.498	1.302	1.358	1.595	1.128																													
ERMCE-464 (tuna fish tissue)	Portion 1	6.394	4.963	5.351	6.592	5.243	5.694	104	4.1	14.9																																																															
	Portion 2	6.707	4.932	5.538	6.622	4.598					DOLT-4 (dogfish liver)	Portion 1	1.441	1.265	1.435	1.344	1.273	1.364	103	7.1	10.0	Portion 2	1.498	1.302	1.358	1.595	1.128																																														
DOLT-4 (dogfish liver)	Portion 1	1.441	1.265	1.435	1.344	1.273	1.364	103	7.1	10.0																																																															
	Portion 2	1.498	1.302	1.358	1.595	1.128																																																																			

^{a)} Contain their expanded uncertainty (k=2 is the coverage factor).

^{b)} n=10

表 1 開発した分析法の性能

分 担 研 究 報 告

汚染物質検査データ等の解析に基づく摂取量推定対象の
選択方法に関する検討

松田 りえ子

平成 22 年度厚生労働科学研究補助金 食品の安心・安全確保推進研究事業

食品を介したダイオキシン類等有害物質摂取量の評価と
その手法開発に関する研究

研究分担報告書

汚染物質検査データ等の解析に基づく摂取量推定対象の選択方法に関する検討

研究代表及び分担者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究要旨

国内に流通している食品に含まれる有害化学物質の濃度を明らかにすることを目的として、全国の衛生研究所から食品中の汚染物データを収集し、データベースを作成した。食品からの化学物質摂取量調査研究においては、30年以上にわたり継続的調査を行っているが、ほとんど検出されない化学物質も多くなっている。その一方、農薬等の食品に使用されている化学物質の種類は増加している。摂取量調査の新たな調査対象を選択するため、これまでの食品中の化学物質検査データを集積したデータベース内容を解析し、検出率が増加している農薬等を明らかにし、摂取量調査すべき化学物質として選定した。

研究協力者 国立医薬品食品衛生研究所食品部 渡邊敬浩

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，秋田県健康環境センター，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，新潟県保健環境科学研究所，新潟市衛生環境研究所，茨城県衛生研究所，栃木県保健環境センター，埼玉県衛生研究所，東京都健康安全研究センター，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，横須賀市健康安全科学センター，山梨県衛生公害研究所，長野県環境保全研究所，静岡県環境衛生科学研究所，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，愛知県衛生研究所，岐阜県保健環境研究所，三重県保健環境研究所，滋賀県衛生科学センター，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，兵庫県立健康生活科学研究所，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, 和歌山県環境衛生研究センター, 和歌山市衛生研究所,
鳥取県衛生環境研究所, 岡山県環境保健センター, 広島県立総合技術研究所保健環境
センター, 広島市衛生研究所, 香川県環境保健研究センター, 徳島県保健環境センタ
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, 長崎県環境保健研究センター, 熊本県保健環境科学研究所, 宮崎県衛
生環境研究所, 鹿児島県環境保健センター, 沖縄県衛生環境研究所

I 食品中の化学物質検査データ収集とデータベース化

A. 研究目的

化学物質は多くの食品において均一濃度で存在しているわけではなく、特定の食品に偏って存在することが多い。一般に、偏在する分布の平均値等を推定するためには、サンプル数を多くすること、また偏らない（ランダム）なサンプルを採取することによって、信頼性を向上させなければならない。従って、食品中の化学物質濃度の分布を正確に把握するには、多種多数の食品に含まれる化学物質の濃度データを全国的に収集し、解析することが必要である。本研究では、食品に含まれる化学物質の濃度分布あるいは存在率の推定を目的に、地方衛生研究所で行われた食品中の化学物質濃度データを収集した。

B. 研究方法

全国 42 カ所の地方衛生研究所等から食品中の汚染物検査データ 668,946 件を収集した。協力機関にはあらかじめ入力用のフォームを配布し、これに各機関がデータを入力した後に、国立医薬品食品衛生研究所の専用アドレスに電子メールで送付する形式でデータを収集した。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、機関ごとに入力者があらかじめ誤入力をチェックした後に送付するよう指示することにより、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。本年度は 668,946 件のデータが報告され、これらの追加によ

り、食品部サーバーには累計約 640 万件のデータが保存されることとなる。

C. 研究結果および考察

食品中の化学物質検査結果まとめを **Table I -1** に示した。報告された件数の総数は、2006 年は 38 万件であり、5 年間で 1.7 倍増加した。全検査データ中、何らかの有害化学物質が検出されたデータは 3,833 件であり、全検査数中の検出数の割合は 0.57% であった。汚染物検出率は 2006 年には 1.3% であり、年々低下している。分析された試料の総数は 8,588 であり、このうち何らかの有害化学物質が検出された試料の数は 2,210 であった。2006 年の試料数は 9,296 であり、やや減少している。検出された試料数の全試料数に対する割合は 25.7% であった。2006 から 2010 年の間に、検出率は 1.3% から 0.57% まで低下した。検出試料率は 2006 年に 27.3% であったものが 19.9% となり、やや低下している。

対象を残留農薬及び動物用医薬品（農薬等）に限った検査数は 662,948 件であり、全検査数の 99% を占める。この比率は毎年同程度であり、食品中の化学物質検査データ増加の大部分が農薬等の検査数の増加によっていることが分かる。また、検査対象とされた化学物質は 771 種類であり、そのうち 697 種類が農薬等であった。検査対象とされた農薬等の種類は年々増加しており、これは、ポジティブリスト制度施行及びそれに伴う分析法の普及を反映した結果であると考えられる。農薬等に限定した検出率は、全データの検出率の半分の 0.4% であった。検出試料率は 17.0% で、これも全デー

タの検出試料率よりも低い。

1 試料あたり検査される化学物質数は 77.9 であった。分析対象を農薬等に限ると 100.9 となった。2005 年には 1 試料当たり分析される農薬等の数は 47.7 であったが、2009 年には 87.3 農薬であり、1 試料あたりに検査される農薬数の増加傾向は継続している。ポジティブリスト制度導入による対象農薬等が増加したことにより、GC-MS(/MS)あるいは LC-MS (/MS)による一斉分析法が開発され、同時に分析できる農薬数が増加したため、試料当たりの対象農薬が増加したと考えられる。

検査数の多い食品を **Table I-2** に示す。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が相対的に上位となっていたが、本年度もこの傾向は継続している。畜産製品の試料数は、豚肉が 308、卵 281、牛肉 265、鶏肉 244 件等で、2008 年に比べやや減少しているものの、検査数としては上位を占めている。2008 年からは、それまでほとんど対称とならなかった加工食品が検査されるようになり、2008 年に 318 試料、2009 年には 136 試料が検査された。これに続いて、2010 年にも 217 試料が検査対象となっている。これは 2008 年 1 月に、冷凍餃子に農薬が混入された事件が起こり、各地で冷凍食品が多く検査された結果、加工食品中の農薬分析方法が開発されたためと考えられる。

検査数の多い野菜は、きゅうり、ほうれんそう、ブロッコリー、グレープフルーツ、なす、バナナ、ねぎ、トマト、キャベツ、オレンジ、かぼちゃ、さといも、にんじん、いちごであった。検査数の多い野菜の種類はあまり変化しておらず、上記に上げた野

菜中、きゅうり、トマト、ブロッコリー、なす、キャベツ、グレープフルーツ、バナナ、ほうれんそう、ねぎ、かぼちゃは、2006 年からの 6 年間連続して検査数が上位 20 食品に含まれている。

一方、農薬等の検出試料率の高い食品は、りんご (78.0%)、オレンジ (76.3%)、レモン (71.4%)、グレープフルーツ (62.9%)、ぶどう (62.1%)、えだまめ (58.1%)、日本なし (57.7%)、いちご (56.6%)、もも (53.7%)、きゅうり (51.0%)、バナナ (45.2%)、トマト (40.2%)、ピーマン (38.5%)、こまつな (33.9%)、ほうれんそう (27.1%)、なす (26.5%)、オクラ (26.1%)、米 (23.7%)、未成熟いんげん (23.7%)、かぼちゃ (22.9%)、ねぎ (20.2%) であった。農薬等の検出数の高い食品は、柑橘類をはじめとする果実が多く、次いで比較的軟弱な野菜から頻度高く農薬が検出されている。一方、検査数の多い動物性の食品における農薬等の検出率は卵が 0.9%、ぶた肉が 0.8%、牛乳が 0.7%、鶏肉が 0.5%、牛肉が 0.4% で、全て 1% 以下であった。

1 検査試料当たり 5 種類以上の農薬等が検出された野菜・果実の例を **Table I-3** に示す。これらの試料は 40 あり、農薬の残留が検出された試料数 1308 の 0.3% 存在した。複数の農薬が残留した試料が多く観察された作物は、ピーマンが 9 試料でもっとも多かった。次いで、りんご、桜桃、レモンにおいて、それぞれ 3 試料から 5 種類以上の農薬が検出された。であった。これらの作物は農薬等の検出率も高く、多くの農薬が使用されていることが考えられる。複数残留する農薬には、アセタミプリド、クロロ

フェナピル、イミダクロプリド、ビフェントリン、クロルピリホス、アゾキシストロビン、クレソキシムメチル、ペルメトリン、クロチアニジンが高頻度で含まれていた。

検査数の多い農薬等を **Table I-4** に示す。2009 年のデータと同様にマラチオン、クロルピリホス、ダイアジノン等の有機リン系農薬、及びピレスロイド系農薬の検査数が多かった。

検出率の高い汚染物は、水銀、カドミウム、PCB、有機スズ、ヒ素等の環境汚染に関連する物質で、これらは魚介類を中心とした試料から高率で検出されている。**Table I-5** には検出率の高かった農薬等を示す。最も検出率が高かったイマザリルは、例年と同程度の 9.4%程度の検出率であったが、同じ目的で使用されるオルトフェニルフェノールの検出率は 2.8%と、低下している。これら以外に検出率の高い農薬は、カルベンダジム、ロイコマラカイトグリーン、イミダクロプリド、アセタミプリド、チアベンダゾール、アゾキシストロビン、トリベヌロンメチル、クロルピリホス、フルフェノクスロン、ピラクロストロビン、クレソキシムメチル、シペルメトリン、プロシミドン、クロルフェナピル、ボスカリド、クロチアニジン、24Dであった。これらの農薬中には複数残留する農薬が含まれており、使用頻度が高いと農薬類と考えられる。一方、検査数の多い有機リン系農薬はクロルピリホスを除いて検出率はあまり高くなく、例えば最も検査数の多いマラチオンの検出率は1%以下の0.2%であった。

D. 結 論

42 機関で実施された、食品中の化学物質

検査データを収集しデータベース化した。全検査数に対する検出率は減少傾向にあり1%以下となったが、農薬等の意図的汚染物の検出率は、試料数を基準として 19.9%であった。1 試料当たりには検査される農薬数は数年間継続して増加しており、ポジティブリスト制に伴い公開された一斉試験法が検査に導入されるに伴い、広範囲の農薬等を一斉に検査する方法が一般的になってきたためと考えられる。

検査対象とされることが多い食品と、農薬等が検出される率が高い食品、あるいは検査対象とされることが多い農薬等と、検出率が高い農薬等は、一致しておらず、食品の安全確保の観点からは、農薬等の使用状況及び検出状況を考慮して、検査を実施する必要があると考えられる。

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

松田りえ子，五十嵐敦子，渡邊敬浩，食品から検出される残留農薬等の年次推移，第47回全国衛生化学技術協議会年会 2010.11

3. その他

なし

Table I-1 汚染物の検出状況

		総数	検出数	検出率(%)
全データ	検査数	668,946	3,833	0.57
	試料	8,588	2,210	25.7
農薬等データ	検査数	662,948	2,308	0.35
	試料数	6,571	1,308	19.9

Table I-2 検査数の多い食品

2010年		2009年		2008年	
牛肉	251	ぶた肉	308	ぶた肉	324
ぶた肉	245	卵	281	加工食品	318
卵	229	牛肉	265	鶏肉	284
鶏肉	211	鶏肉	244	卵	274
トマト	164	加工食品	217	牛肉	271
ブロッコリー	154	きゅうり	149	きゅうり	165
きゅうり	147	牛乳	147	牛乳	163
なす	147	ほうれんそう	144	トマト	157
グレープフルーツ	143	ブロッコリー	139	ブロッコリー	138
牛乳	141	だいこんの根	132	なす	137
加工食品	136	グレープフルーツ	131	キャベツ	131
ほうれんそう	129	なす	130	だいこんの根	119
バナナ	126	バナナ	127	グレープフルーツ	117
えだまめ	124	ねぎ	121	バナナ	115
キャベツ	121	トマト	121	ほうれんそう	113
ねぎ	106	キャベツ	114	ねぎ	109
だいこんの根	105	オレンジ	109	りんご	105
さといも	101	かぼちゃ	108	かぼちゃ	99
かぼちゃ	96	さといも	100	たまねぎ	88
未成熟いんげん	93	にんじん	100	レタス	83

Table I-3 5種類以上の農薬等が残留した野菜・果実試料

食品名	残留農薬数	残 留 農 薬
もも	11	イミダクロプリド ビフェントリン クロルピリホス エトフェンプロックス クロキントセットメキシル チアクロプリド フェンブコナゾール フラチオカルブ プロポキスル プロモプロピレート メトキシクロル
ピーマン	10	アセタミプリド クロルフェナピル イミダクロプリド アゾキシストロビン チアクロプリド テトラコナゾール トリフルミゾール ピリダベン プロシミドン プロパモカルブ
西洋なし	9	クロルピリホス クレソキシムメチル クロチアニジン ジフェノコナゾール シフルトリン シペルメトリン チアクロプリド フェンプロパトリン ボスカリド
ピーマン	9	アセタミプリド クロルフェナピル イミダクロプリド ビフェントリン アクリナトリン インドキサカルブ チアメトキサム テトラコナゾール ルフェヌロン
ピーマン	8	アセタミプリド クロルフェナピル イプロジオンジメトエート ピリダベン フェナリモル プロシミドン ミクロブタニル
日本茶葉	8	アセタミプリド イミダクロプリド アゾキシストロビン シラフルオフエン チアクロプリド フルフェノクスロン ホサロン ルフェヌロン
セロリ	8	ペルメトリン アセフェート オキサミル ジクロラン ピラクロストロビン プロピコナゾール メタミドホス ルフェヌロン
桜桃	8	ビフェントリン ペルメトリン イプロジオン テブフェンピラド デルタメトリン トラロメトリン フルバリネート ヘキサコナゾール
ピーマン	7	アセタミプリド クロルフェナピル イミダクロプリド アゾキシストロビン チアクロプリド テトラコナゾール プロパモカルブ
ピーマン	7	アセタミプリド クロルフェナピル イミダクロプリド クロチアニジン チアメトキサム テトラコナゾール プロシミドン
桜桃	7	アゾキシストロビン ペルメトリン ジフェノコナゾール シペルメトリン フェンブコナゾール プロシミドン ヘキサコナゾール
漬物	7	クロルフェナピル ペルメトリン カルボフラン スピノサド テフルトリン トルフェンピラド フルフェノクスロン

ピーマン	6	アセタミプリド アゾキシストロビン クロチアニジン アクリナトリン チアメトキサム テトラコナゾール
レモン	6	ビフェントリン クロルピリホス イマザリル シマジン チアベンダゾール フェンプロピモルフ
レモン	6	ビフェントリン イマザリル シマジン チアベンダゾール ピリプロキシフェン フェンプロピモルフ
枝豆	6	アセタミプリド イミダクロプリド インドキサカルブ エ トフェンプロックス クロロタロニル シハロトリン
ブルーベリー	6	アジンホスメチル キャプタン シプロジニル ピラクロス トロビン フェンヘキサミド ボスカリド
ウーロン茶葉	6	クロルフェナピル ビフェントリン シハロトリン シペル メトリン ピリダベン フェンバレレート
未成熟インゲン	6	アセタミプリド イミダクロプリド クロルフルアズロン フェンプロパトリン メソミル ルフェヌロン
日本なし	6	ビフェントリン クレソキシムメチル ペルメトリン クロ チアニジン デルタメトリン ボスカリド
すもも	6	ビフェントリン クロルピリホス デルタメトリ トラロメ トリン フェンコナゾール ブプロフェジン
いちご	6	ビフェントリン シプロジニル チアメトキサム ピリメタ ニル フルジオキソニル ボスカリド
桜桃	6	ビフェントリン ペルメトリン イプロジオン デルタメト リン トラロメトリン ヘキサコナゾール
ピーマン	5	クロルフェナピル イミダクロプリド クロチアニジン チ アメトキサム テブコナゾール
ピーマン	5	イミダクロプリド インドキサカルブ テトラコナゾール ピリダベン フェンバレレート
ピーマン	5	アセタミプリド クロルフェナピル アゾキシストロビン プロシミドン プロバモカルブ
りんご	5	クロルフェナピル クロルピリホス クレソキシムメチル シプロジニル テフルベンズロン
りんご	5	クレソキシムメチル クロチアニジン カルバリル トリフ ロキシストロビン フェンプロパトリン
りんご	5	アセタミプリド クロルピリホス クレソキシムメチル チ アメトキサム テフルベンズロン
日本なし	5	クロルフェナピル クレソキシムメチル アクリナトリン フェンプロパトリン フルアクリピリム
マンゴー	5	クロルピリホス アゾキシストロビン クロチアニジン ジ フェノコナゾール フェノブカルブ

いちご	5	アセタミプリド クロルフェナピル シフルフェナミド ビ テルタノール ボスカリド
ブルーベリー	5	ビフェントリン アゾキシストロビン キャプタン シプロ ジニル ボスカリド
すもも	5	クロルピリホス チアクロプリド フェンブコナゾール プ ロフェジン メチダチオン
グレープフルーツ	5	クロルピリホス 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 ホスメット
ささげ	5	ペルメトリン エトフェンプロックス テブコナゾール フ サライド プロチオホス
レモン	5	クロルピリホス 24D イマザリル チアベンダゾール ピペロニルブトキシド
きゅうり	5	アセタミプリド エトフェンプロックス スピノサド ホス チアゼート メタラキシル
デコポン	5	クレソキシムメチル エトキサゾール スピロジクロフェ ン トルフェンピラド メチダチオン
トマト	5	イミダクロプリド ジェトフェンカルブ ピリダベン プロ シミドン ホスチアゼート

Table I-4 検査数の多い農薬

2010年		2009年		2008年	
汚染物名	検査数	汚染物名	検査数	汚染物名	検査数
マラチオン	4449	マラチオン	4615	マラチオン	4327
クロルピリホス	4374	ダイアジノン	4587	クロルピリホス	4318
ダイアジノン	4350	クロルピリホス	4533	フェニトロチオン	4292
プロチオホス	4258	プロチオホス	4387	ダイアジノン	4289
ピリミホスメチル	4235	フェニトロチオン	4384	フェントエート	4125
フェニトロチオン	4222	フェントエート	4350	フェンチオン	4113
E P N	4156	ピリミホスメチル	4302	プロチオホス	4107
トルクロホスメチル	4065	E P N	4283	ピリミホスメチル	4078
パラチオンメチル	4027	パラチオンメチル	4281	E P N	4042
フェントエート	3951	トルクロホスメチル	4197	パラチオンメチル	4005
クロルピリホスメチル	3909	フェンチオン	4128	ジメトエート	3936
メチダチオン	3850	ジメトエート	4086	メチダチオン	3883
パラチオン	3806	ブタミホス	4068	ブタミホス	3822
エトプロホス	3701	クロルピリホスメチル	3922	テフルトリン	3735
フェンバレレート	3691	キナルホス	3920	トルクロホスメチル	3688
ペルメトリン	3681	メチダチオン	3912	ペンディメタリン	3669
ホサロン	3652	パラチオン	3816	ペルメトリン	3650
ブタミホス	3616	エトプロホス	3789	キナルホス	3619
テブフェンピラド	3585	シアノホス	3734	シアノホス	3617
シハロトリン	3566	エチオン	3715	フェンバレレート	3558
キナルホス	3565	ホサロン	3668	クロルピリホスメチル	3541
テフルトリン	3558	ペルメトリン	3602	ビフェントリン	3522
フェナリモル	3547	エディフェンホス	3561	シハロトリン	3506
フェンチオン	3530	テフルトリン	3474	ジエトフェンカルブ	3501
シペルメトリン	3517	フルシトリネート	3404	シペルメトリン	3495
ペンディメタリン	3456	エトリムホス	3383	エチオン	3491
ミクロブタニル	3451	シハロトリン	3380	エトプロホス	3416
クレソキシムメチル	3450	ビフェントリン	3365	フェナリモル	3406
エチオン	3425	テルブホス	3322	クロルフェナピル	3349
プロシミドン	3420	プロフェノホス	3322	フルトラニル	3327

Table I - 5 検出率の高い農薬

農薬名	分析数	検出数	検出率(%)
イマザリル	1346	127	9.44
カルベンダジム	157	13	8.28
ロイコマラカイトグリーン	62	5	8.06
イミダクロプリド	2044	114	5.58
アセタミプリド	2009	86	4.28
チアベンダゾール	1925	79	4.10
アゾキシストロビン	1800	67	3.72
トリベヌロンメチル	83	3	3.61
クロルピリホス	4374	140	3.20
フルフェノクスロン	1487	46	3.09
ピラクロストロビン	513	15	2.92
クレソキシムメチル	3450	100	2.90
オルトフェニルフェノール	426	12	2.82
シベルメトリン	3517	99	2.81
プロシミドン	3420	90	2.63
クロルフェナピル	3389	86	2.54
ボスカリド	1017	24	2.36
クロチアニジン	1593	37	2.32
24D	267	6	2.25

II 食品中の化学物質検査データベースによる

摂取量推定対象農薬等の探索

A. 研究目的

本報告書の第 I 部に示したように、食品に含まれる化学物質の濃度分布の推定を目的として、全国の衛生研究所の協力を得て、食品中の汚染物検査データの収集を行い、データベース化している。この事業は、1980 年頃から継続しており、食品中の汚染物の検出率および濃度の推移を示す貴重なデータとなっている。これらのデータは、食品中に残留する有害化学物質の時系列的な傾向を示しており、これを解析・抽出することにより、減少しつつある有害化学物質及び増加している化学物質を知ることができる。減少が明らかであれば、使用の規制等の施策の有効性が検証される。一方、増加している物質があれば、それらに対するリスク評価等を行っていかなければならない。

食品の安心・安全確保において、摂取量の推定はリスクの評価に有効な方法である。しかし、摂取量推定には多大な労力・コストを要するため、全ての有害化学物質の評価は困難である。従って、限られたリソースの中で真に有効な推定対象を設定するには、食品中の検出が減少した物質から増加しつつある物質に、推定対象をシフトしていく必要がある。この目的には食品中で多くの化学物質の濃度の推移を精査していかなくてはならない。上記のデータベースはこの目的に合致しているため、この中から摂取量推定すべき物質の探索を試みた。材料として、最近の約 10 年間（1998 年から 2010 年）に報告された、残留農薬等のデータを解析した結果を報告する。

C. 結果及び考察

データ数と検出率の推移

Table II-1 に 1998 年から 2010 年に報告された、農薬等の検査データ数および検出率を示す。検査データ数は 11 年間で 18 万から 66 万に増加しているが、検査の対象となった試料の数は、年度毎に変化はあるものの、際立った増加の傾向は認められない。1 試料当たり検査されている農薬等の数は 26 から 101 に増加し、ほぼ 4 倍となった。この増加傾向はポジティブリスト制度が施行された 2004 年頃から顕著である。一律基準の設定および一斉試験法の開発により、1 試料当たりに分析される農薬等の数が増加したと考えられる。

検出率（検査数に対する検出数の割合）は 1.45% から 0.35% まで徐々に低下しているが、試料数をベースとした検出率（試料数に対する検出試料数の割合）は 10~20% の範囲で変動している。顕著ではないが、2007 年以降増加の傾向が認められる。

国産試料と輸入試料で、試料数をベースとした検出率を比較すると、1998 年から 2003 年までは、輸入食品の方が高い検出率であったが、2004 年以降は同等の検出率となっている。

検査対象食品の推移

Table II-2 には農薬等の検査数が多かった食品の年次推移を示す。1998 年から 2010 年に検査対象となった食品の上位は、ぶた肉、牛肉、鶏肉、卵、きゅうりであった。1999 年はこれらに加えてバナナ、グレープフルーツ、オレンジの検査数が多かったが、

徐々に減少している。また、2003年には日本なし、2008年および2009年には加工食品の分析数が多くなっており、その時々の農薬関連の事件を反映している。

Table II-3には農薬等の検出率が高かった食品の推移を示す。オレンジ、グレープフルーツ、レモン、桜桃、りんご、枝豆等の検出率が上位にあり、1998-2010年を通じてあまり変化していない。これらの食品における農薬等の検出率が30%を超えるのに対して、検査数の多い畜肉、卵からの農薬等の検出率は10%以下であった。

検査対象農薬の推移

Table II-4には1998年から2010年に検査対象となった農薬等を示す。有機リン系の殺虫剤が主であり、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、パラチオンメチル、ピリミホスメチルは、ほぼ毎年検査数の上位にある。

Fig. II-1に種々の農薬等の検出率の推移を示す。有機リン系農薬であるクロルピリホス、マラチオン、フェニトロチオンは常に検査数の上位にあるが、その検出率は、クロルピリホスが最も高く2.6~4.6%である他は、マラチオンが0.2~1.2%、フェニトロチオンが0.34~1.2%程度であった。これらの検出率では、1998年から2010年の間に大きな変化はない。イマザリル、オルトフェニルフェノール(OPP)、チアベンダゾール(TBZ)は、1998~2005年には15~35%の検出率であったが、その後10%以下に低下し、最近ではイマザリルは10%程度検出される一方、OPPとTBZの検出率は数%にまで低下した。プロシミドン、イプロジオン、シペルメトリン、クロルフェナピルは2003年頃から一定して2-4%検出されている。最近、検出率が上昇している農薬等は、アセタミプリド、フルフェノクスロン、ク

レソキシムメチル、アゾキシストロビン、イミダクロプリドであった。これらの農薬は1998年には全く検出されていないが、徐々に検出率が増加している。数年間で検出率が上昇している農薬は、クロチアニジン、チアメトキサム、ボスカリド、ピラクロストロビンであった。

複数残留農薬等

1試料に4種類以上の農薬等が検出された試料数は、1998年は12であったが、徐々に増加して2007年は55、2008年は88、2009年は79、2010年は100となり、年々その数が増加している。検査対象となる農薬等の数が増加したことがその一因と考えられるが、使用される農薬等の種類が増加している可能性も否定できない。複数の農薬等が残留していた食品は、りんご、桜桃、なし、いちご、ピーマン、きゅうり、枝豆等で、果実あるいは軟弱な野菜が主であった。

1998年頃は複数残留する農薬等は、クロルピリホス、イマザリル、オルトフェニルフェノール、チアベンダゾール等が主であったが、2009年および2010年はアセタミプリド、クレソキシムメチル、クロルフェナピル、アゾキシストロビン、ピフェントリン、イミダクロプリド、プロシミドンが多く、検出率が上昇している農薬等とほぼ一致している。

厚生労働省から発表された、2005年から2008年の「食品中の残留農薬の1日摂取量調査結果」では、トータルダイエツト試料を分析して、農薬等の1日摂取量を評価している。この結果でも、アゾキシストロビン、イミダクロプリド、プロシミドン、アセタミプリド、クレソキシムエチル等が検出されており、これらの農薬等の使用量が増加している可能性が高い。