

と誘導体化のための混合条件の検討

固相カラムで精製した後の測定溶液中に共存する物質の種類および量を網羅的に明らかにするために、GC-MSによるSCAN測定(m/z 50-500)を行った。図2に100 ng/mLのメチル水銀の標準溶液を誘導体化(反応温度: 40°C、反応時間: 60分)し、カラム精製した測定溶液から得られたクロマトグラムを示す。TICで観察される主要なピーク(Rt: 10.8分)は、標準品の測定結果との比較によりビフェニルと同定した。また、メチルフェニル水銀に由来するピーク(Rt: 9.7分)の他にも*o*、*m*、*p*-テルフェニルおよびクアテルフェニル類のピークが認められた。クアテルフェニル類は標準品の入手が困難であり完全な同定までには至らなかったため、流出順にクアテルフェニル1, 2, 3とした。これらのフェニル化合物は、誘導体化試薬として用いたテトラフェニルホウ酸イオンが酸素の存在下で光分解することで生成することが報告されている。特にメチル水銀のピークに接近して検出されるビフェニルは、その面積値から生成量が極めて大きいと推察されるため、測定の際は検出器の汚染などに十分な注意が必要である。

次に、誘導体化反応時の混合方法について検討した。原法では、誘導体化反応を促進するために、反応中に10分ごとの混合を行う。操作を自動化するあるいは操作頻度を低減することができれば、効率よく多数の試料を取り扱うことができるようになると考えた。そこで、以下の①~③の混合方法を取り上げ、それぞれの操作を通じて得られた面積値を比較した。①水浴中で、装置を用いて自動振とう(150/min)する。②水浴中で30分間静置した後に手動で1回混合

する。③水浴中で静置し、10分ごとに計3回手動で混合する。

検討結果を表3に示すが、②の静置後に混合する方法では、併行操作間で面積値のばらつきが大きくなる傾向が認められたため、不採用とした。一方、労力がかからず効率がよいと考えていた、振とう装置を用いて混合した場合には、他の混合方法に比べヘプタン層の着色(黄色)が濃くなった。この黄色を呈する物質は、誘導体化反応の副生成物であるテトラフェニルボランであると考えられるが、PSAカラム精製により、除去することが可能である。しかし、ビフェニルやテルフェニル類およびクアテルフェニル類の生成量を混合方法ごとに確認した結果、装置により自動振とうさせた場合に極めて多くなることが明らかとなった(表4)。これは、装置を用いて継続的に振とうさせることで、反応溶液中のテトラフェニルホウ酸イオンが酸素と激しく接触し、分解が促進されたためと推測される。以上の結果から、誘導体化反応時には、原法通り10分ごとに混合することとした。

C.D. 1-2 抽出法の改良

原法の検討には、メチル水銀に汚染された天然の魚種から調製された認証標準試料を用いた。認証標準試料は、凍結乾燥粉体であり、均質性が担保されているため、分析に供する試料量を0.3 gとすることに問題はなかった。しかし、摂取量を推定するためには、複数の食品を混合して調製するTD試料を分析しなければならない。TD試料の均質性は認証標準試料に比べ低いと考えられる。また、凍結乾燥をすることはないので、食品由来成分のメチル水銀抽出へ

の影響も、2つの試料の間で異なると考えられる。原法の改良に当たっては、均質性の担保も考慮して、十分に水分含量の高い食品 10.0 g に適用することを想定した。これに伴い、抽出時に使用する臭化カリウム溶液、硫酸銅飽和硫酸、およびトルエンの量を増加させた。また、原法では、試料に臭化カリウム溶液、硫酸銅飽和硫酸、トルエンを同時に加え、メチル水銀のブロモ塩を直接トルエンに抽出する方法を採用している。しかし、この方法では、試料とトルエンが接触するため、試料由来の低極性化合物が多量にトルエンに抽出される可能性がある。トルエンに抽出される目的外の低極性化合物はエマルジョン発生の原因となり、分析操作に不都合を及ぼすと考えた。そこで改良法では、試料からのメチル水銀ブロモ塩の溶出とトルエンによる抽出を分離して行うことを検討した。また原法では、抽出操作に係る労力軽減のために縮分を行うが、分析法の高感度化の観点から、可能な限り縮分しないことを検討した。更に、定量性の向上を目的に、逆抽出する L-システイン溶液の定容操作を追加した。

C.D. 1-3 水戻し認証標準試料を用いた検討

改良抽出法を含む分析法の全体を通して検討するため、一般鮮魚にメチル水銀を添加した試料(添加試料)を用いる事を計画した。しかし、複数の鮮魚を購入して分析した結果、添加を意図する濃度のメチル水銀と同程度の濃度が含まれていることが明らかになった。そのため、添加試料の利用をあきらめ、メチル水銀濃度の明らかな認証標準試料(各魚種の凍結乾燥粉体)を用いることとした。その際、魚肉の一般的な水分

含量を勘案して認証標準試料 2.0 g に水 8.0 g を加え混合し、水戻し認証標準試料として用いた。4 種の水戻し認証標準試料を改良分析法を用いて分析した結果を表 5 に示す。分析した全試料に共通して、2 回目のトルエンの抽出液中にメチル水銀の一部が含まれる事が明らかになったため、抽出回数は 2 回とした。各試料の分析結果(2 回の抽出の合算値)の認証値に対する割合は 68 ~88%であり、真度が向上するよう引き続き検討すべきと考えられた。一方、懸念された強固なエマルジョンの発生は、トルエンおよびシステインによる抽出のいずれの際にも認められなかった。

C.D. 2 有機水銀一斉分析法の開発

C.D. 2-1 フェニル誘導体化法の検討

原法で採用した、トルエン抽出液をシステイン溶液に逆抽出しフェニル誘導体化する方法に代わり、トルエン抽出液を直接フェニル誘導体化する方法を検討した。

有機水銀混合溶液をトルエンで希釈した 100 ng/mL 溶液を用いて、3 種の有機水銀の至適誘導体化時間を検討した結果を図 3-1 ~3-3 に示す。

設定した反応条件下で得られた各ピーク面積を最大のピーク面積値により除し百分率を求めることで標準化した上で図に示した(n=3)。図 3-1 ~3-3 に示した結果から、5 ~60 分間の範囲で 3 種の有機水銀由来のピーク面積値が大きく増減しないことが確認されたため、誘導体化時間を 10 分間とした。

原法におけるメチル水銀の至適誘導体化時間は、60 分間以上であったが、これはシステイン溶液からヘプタン溶液に抽出する時間が影響したものと推察する。

C.D. 2-2 GC-MS/MS による測定条件の検討

原法でも用いた一般的な微極性カラム(5%フェニル-95%メチルポリシロキサン)を用いる事で、フェニル誘導体化された3種の有機水銀のいずれからも対称性のよいピークが得られる事が確認された。

100 ng/mL 混合標準溶液をフェニル誘導体化および PSA 精製した後に GC-MS/MS に注入し、SCAN 測定(m/z 50-500、EI)して得られたマススペクトル(図 4A~C)に基づき、 m/z 277($^{200}\text{HgPh}^+$)、279($^{202}\text{HgPh}^+$)、292($\text{Me}^{200}\text{HgPh}^+$)、294($\text{Me}^{202}\text{HgPh}^+$)、306($\text{Et}^{200}\text{HgPh}^+$)、308($\text{Et}^{202}\text{HgPh}^+$)、354($\text{Ph}^{200}\text{HgPh}^+$)、356($\text{Ph}^{202}\text{HgPh}^+$)をモニターイオンとして、SIM モードにより定量する測定条件を設定した。モニターイオンのうち、3種の有機水銀で最も高い S/N が得られたそれぞれ m/z 294、308、356 を定量イオンに、 m/z 277、279 およびそれぞれ m/z 292、306、354 を定性イオンとした。SIM モードでは、目的ピークに近接するピークが確認されたため、SRM モードによる定性確認を行った。SRM モードでの定性イオンは、 m/z 292、306、354 から生成する m/z 77(C_6H_5^+)、277 および m/z 294、308、356 から生成する m/z 77、279 を定性イオンとした。

3種のフェニル誘導体化有機水銀の検量線の相関係数は、1~100 ng/mL の濃度範囲でいずれも 0.999 であった。

C.D. 3 食品試料からの有機水銀抽出法の検討

本研究では、メチル水銀含有量が明確な認証標準試料を用い、各種有機水銀の抽出を検討した。

認証標準試料(CRM-7402a)に有機水銀混合標準溶液を添加し、原法に従い分析した結果、臭化カリウムの濃度が抽出効率に大きく影響することが明らかとなった。

図 5-1~5-3 から至適臭化カリウム溶液濃度は、メチル水銀、エチル水銀、およびフェニル水銀に対しそれぞれ 0.05-2.0 mol/L、0.05-1.0 mol/L、0.05-0.2 mol/L と考えられた。また、図 6-1~6-3 から、至適硫酸銅(II)飽和硫酸濃度は、メチル水銀、エチル水銀、およびフェニル水銀に対しそれぞれ 0.2-4.0 mol/L、0.1-4.0 mol/L、0.2-2.0 mol/L と考えられた。

至適抽出時間の検討には、本法によりメチル水銀およびフェニル水銀を検出した認証標準試料(DOLT-4)を用いた。メチル、フェニル水銀共に 5~60 分において得られる分析結果に明確な差は認められなかった(図 7-1~7-2)。

以上の結果から、メチル水銀を含めた3種の有機水銀の同時抽出には、0.1 mol/L 臭化カリウム溶液および硫酸銅(II)飽和 2 mol/L 硫酸を用いることとし、抽出時間および誘導体化時間は、それぞれ 10 分間とした。

上記の抽出条件をタラ、メカジキ、およびツノザメを基材とする認証標準試料(CRM-7402a、CRM-7403a および DOLT-4)に適用した結果、原法と比較し、界面に強いエマルジョンが生じることが確認された。これは、原法では 0.3 g としていた試料量を 1.0 g に増やしたことが主たる原因と考えられた。エマルジョンが発生した場合には、遠心機により遠心することで、トルエン層の分取量を上げることが可能であった。

C.D. 4 分析法の真度ならびに併行精度の推定

3 種の認証標準試料(CRM-7402a、CRM-7403a、DOLT-4)を5点併行で分析した結果から分析法の真度と併行精度を推定した。予め各認証標準試料を本法により分析し、CRM-7402a、CRM-7403aにはエチル水銀およびフェニル水銀が含まれないことを確認した。一方、DOLT-4には、エチル水銀が含まれないものの、フェニル水銀が約0.1ppm含まれていることを確認した。

真度と併行精度を推定するための分析用試料としては、上記の確認を行った後、各認証標準試料1.0gに10,000ng/mL有機水銀混合標準原液0.1mLを添加(1,000ng/g)して調製した添加試料を用いた。

添加試料の分析結果から推定した真度と併行精度を表7に示す。

5 併行の分析結果の平均値と添加量との比率として推定した真度は、メチル水銀、エチル水銀、およびフェニル水銀のそれぞれについて74.4%~89.7%、84.0%~100.4%、68.6%~86.5%であった。併行精度(RSD%)は、メチル水銀、エチル水銀、およびフェニル水銀のそれぞれについて1.5%~3.8%、2.1%~4.2%、フェニル水銀3.8%~11.4%であった。

E. 結論

E.1 メチル水銀分析法の改良

昨年度に開発したフェニル誘導体化GC-MS法をTD試料に適用するための改良を検討した。その結果、誘導体化条件が最適化され、測定する際に注意を要する有益な情報が得られた。抽出法にも今後さらに改良を加えることにより、TD試料に含ま

れるより微量のメチル水銀を定量可能とし、実際に摂取量推定を行う。

E2.3 種の有機水銀一斉分析法の開発

フェニル誘導体化を介したメチル水銀、エチル水銀、フェニル水銀のGC-MS/MSによる分析法を開発した。本法では、ベンゼン等の有害試薬を用いない。また、各種有機水銀の同定を支持する目的からGC-MS/MSによる測定を行っているが、GC-MSを測定機器として用いる事も可能である。今後、本法の改良を進め様々な食品について有機水銀の形態別摂取量推定を行う。

G. 研究発表

1. 論文発表

坂本智徳、赤木浩一、渡邊敬浩、松田りえ子、樋脇弘

「食品中メチル水銀の定量分析のためのフェニル誘導体化GC-MS法の開発」

BUNSEKI KAGAKU Vol. 61, No. 4, PP. 327-333(2012)

2. 学会発表

なし

表 1 誘導体化反応溶媒の検討（ワルポール緩衝液と塩酸の比較）

緩衝液等	緩衝液等のpH	誘導体化反応時のpH	ピーク面積値					Ave.	SD	RSD (%)
			1st	2nd	3rd	4th	5th			
ワルポール緩衝液	1.0	1.5	12,681	12,508	12,458	12,727	12,905	12,656	179	1.4
0.1 mol/L 塩酸	1.0	1.6	12,808	12,790	12,827	12,680	12,673	12,756	73	0.6

(n=5)

表 2 誘導体化反応条件の検討（反応温度の最適化）

反応温度	メチル水銀濃度	ピーク面積値					Ave.	SD	RSD (%)
		1st	2nd	3rd	4th	5th			
30°C	10 ng/mL	1,947	1,710	1,836	1,770	1,793	1,811	88.5	4.9
	100 ng/mL	21,064	20,128	19,950	20,512	20,248	20,380	433.3	2.1
40°C	10 ng/mL	1,843	1,950	1,886	1,757	1,867	1,861	70.2	3.8
	100 ng/mL	19,728	21,263	22,128	22,132	22,049	21,460	1034.8	4.8

(n=5)

表 3 誘導体化反応条件の検討(誘導体化のための混合条件の検討)

混合条件	メチル水銀濃度	ピーク面積値					Ave.	SD	RSD (%)
		1st	2nd	3rd	4th	5th			
継続振とう	10 ng/mL	1,267	1,418	1,442	1,300	1,195	1,324	104.0	7.8
	100 ng/mL	16,993	16,357	16,373	16,027	16,881	16,526	401.6	2.4
反応後1回混合	10 ng/mL	1,809	1,619	1,651	1,500	1,584	1,633	113.6	7.0
	100 ng/mL	18,864	18,298	13,384	17,668	17,352	17,113	2164.5	12.6
10分毎に混合	10 ng/mL	1,780	1,615	1,688	1,633	1,768	1,697	75.5	4.5
	100 ng/mL	17,374	17,459	17,769	16,505	18,217	17,465	630.0	3.6

(n=5)

表 4 反応時の混合方法によるフェニル化合物生成量への影響

混合条件	面積値						
	<i>m/z</i> 154	<i>m/z</i> 230			<i>m/z</i> 306		
	biphenyl	<i>o</i> -terphenyl	<i>m</i> -terphenyl	<i>p</i> -terphenyl	quaterphenyl-1	quaterphenyl-2	quaterphenyl-3
継続振とう	58,622,667	35,673,034	15,782,213	42,340,779	2,551,501	1,082,866	37,500,013
反応後1回混合	57,920,228	3,213,382	3,955,022	25,386,155	29,606	47,988	221,787
10分毎に混合	66,311,774	4,079,816	4,386,717	24,922,948	52,045	38,036	265,476

表 5 水戻し認証標準試料の分析結果

試料	抽出	面積値 (<i>m/z</i> 292)			認証値に対する分析結果の比率(%)		
		Ave.	SD	RSD (%)	抽出回ごと	2回目までの合算値	
CRM-7402a	portion 1	1回目	2457	125	5.1	66.0	80
		2回目	410	34	8.3	14.1	
		3回目	0	0	0.0	0.0	
	portion 2	1回目	2475	67	2.7	66.5	76
		2回目	223	18	7.9	9.4	
		3回目	0	0	0.0	0.0	
DOLT-4	portion 1	1回目	6592	112	1.7	74.5	85
		2回目	815	5	0.6	10.6	
		3回目	197	3	1.5	3.8	
	portion 2	1回目	5899	175	3.0	66.8	77
		2回目	813	50	6.1	10.6	
		3回目	198	9	4.4	3.8	
BCR463	portion 1	1回目	12719	441	3.5	73.3	85
		2回目	1898	24	1.3	12.0	
		3回目	285	15	5.3	2.9	
	portion 2	1回目	14561	160	1.1	83.7	88
		2回目	583	33	5.7	4.6	
		3回目	0	0	0.0	0.0	
ERMCE-464	portion 1	1回目	20170	249	1.2	54.0	68
		2回目	3958	100	2.5	13.8	
		3回目	551	46	8.3	5.4	
	portion 2	1回目	20015	838	4.2	53.7	69
		2回目	4433	67	1.5	15.0	
		3回目	546	36	6.6	5.4	

各試料は2併行で分析
各試料由来の測定液は3併行測定

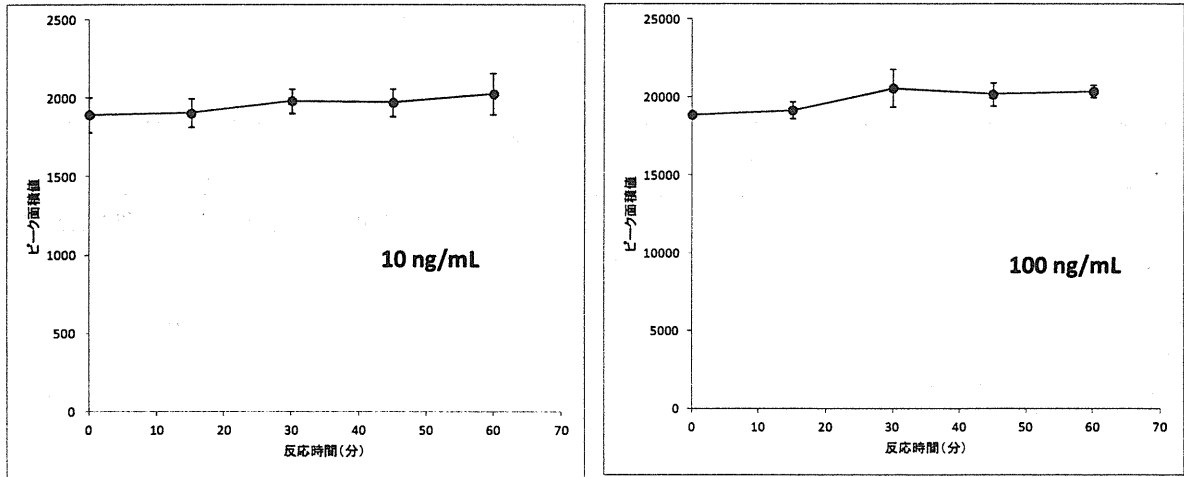


図1 誘導体化反応時間のピーク面積値への影響

10 ng/mL(左)、100 ng/mL(右)のメチル水銀標準溶液を用いた検討結果

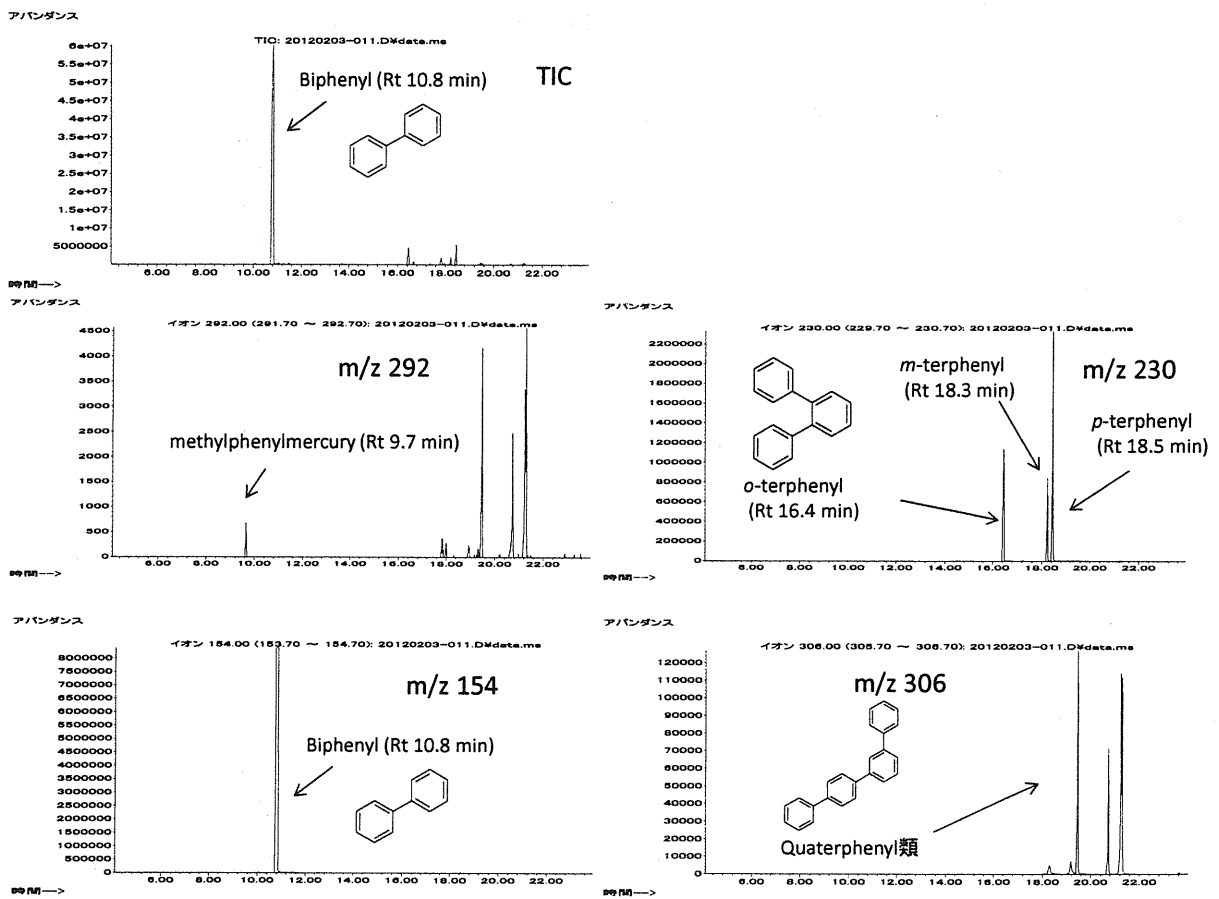


図2 測定溶液のGC-MS分析

上段：TICクロマトグラム、中段～下段：m/z 292, 230, 154, 306のマスククロマトグラム
クアテルフェニル類は溶出順にクアテルフェニル-1, 2, 3とした。

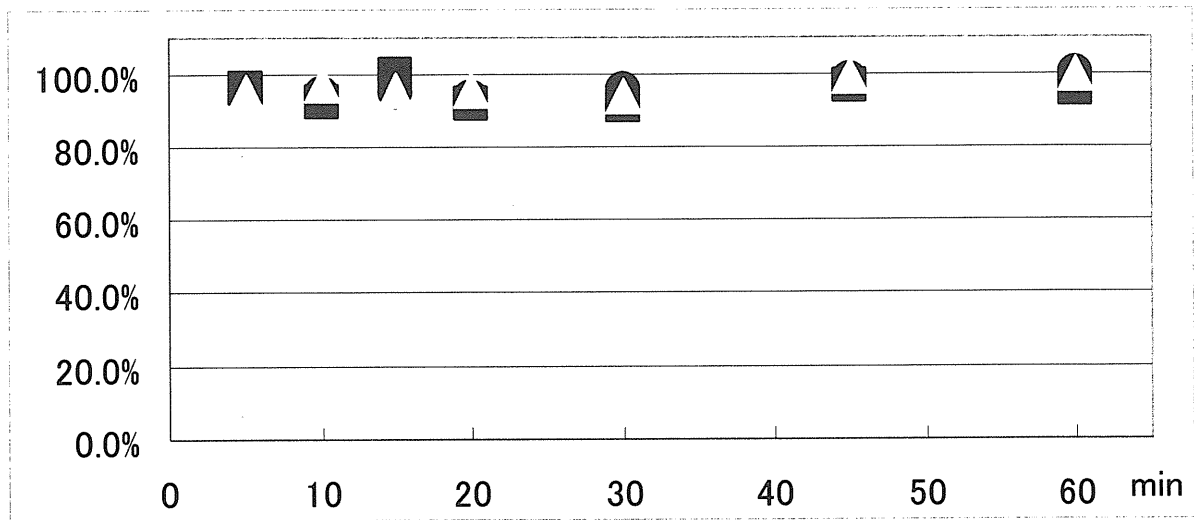


図 3-1 メチル水銀のフェニル誘導体化時間の検討

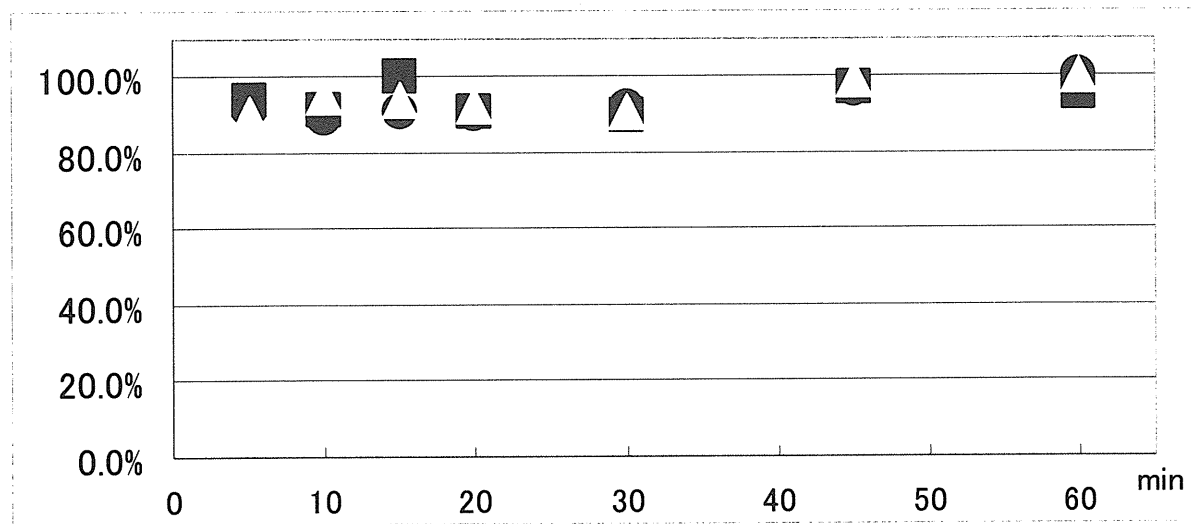


図 3-2 エチル水銀のフェニル誘導体化時間の検討

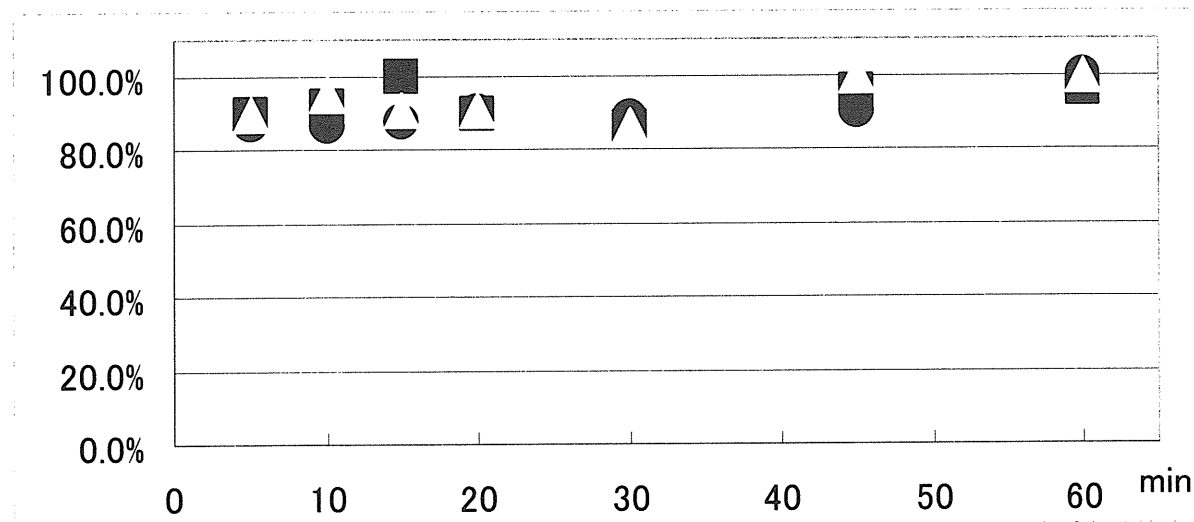


図 3-3 フェニル水銀のフェニル誘導体化時間の検討

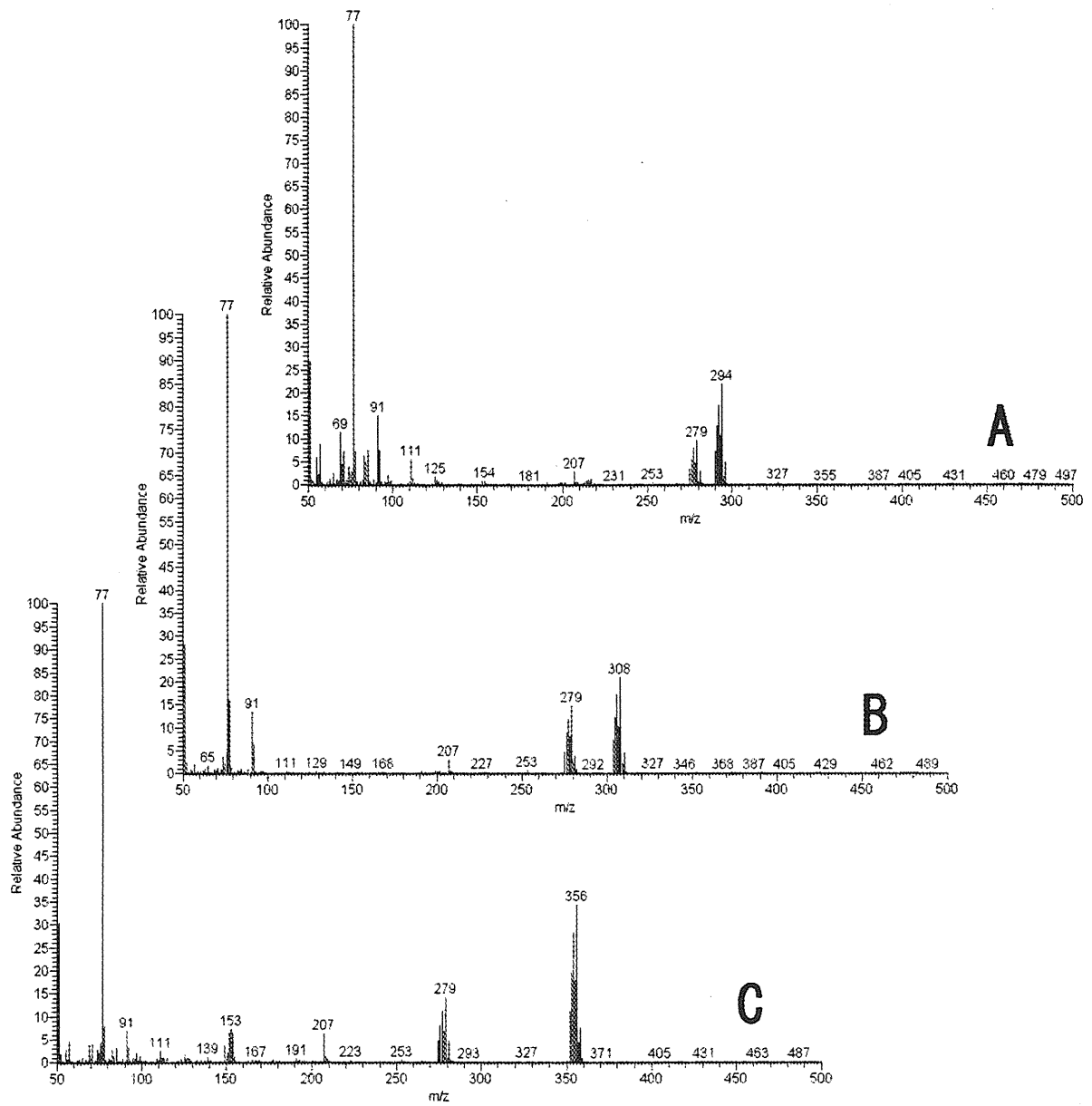


図4 フェニル化有機水銀類のマススペクトル
A:MeHgPh、B:EtHgPh、C:HgPh₂

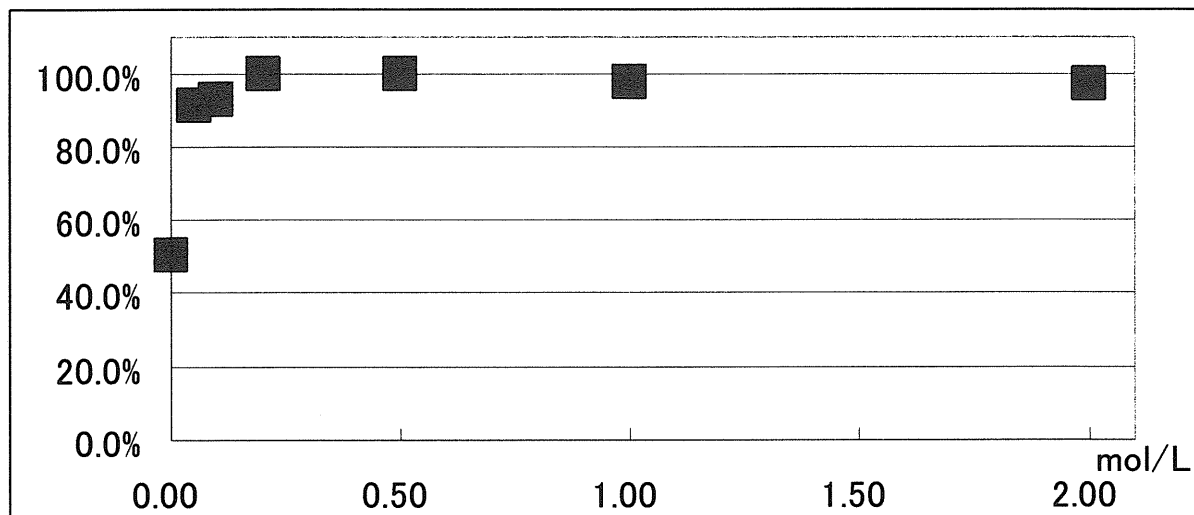


図 5-1 メチル水銀抽出条件の検討(臭化カリウム濃度の影響、硫酸 2 mol/L)

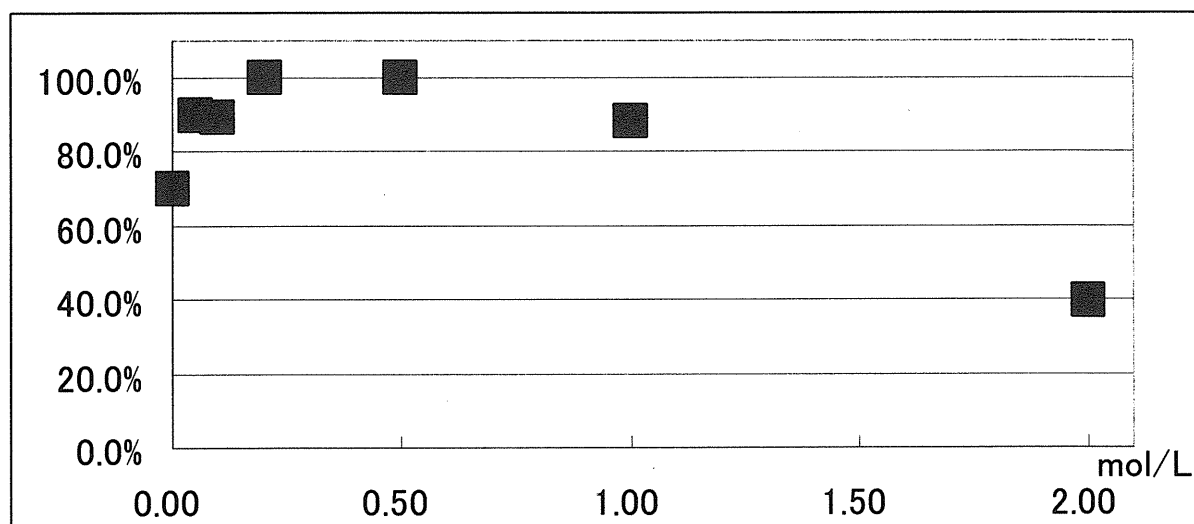


図 5-2 エチル水銀抽出条件の検討(臭化カリウム濃度の影響、硫酸 2 mol/L)

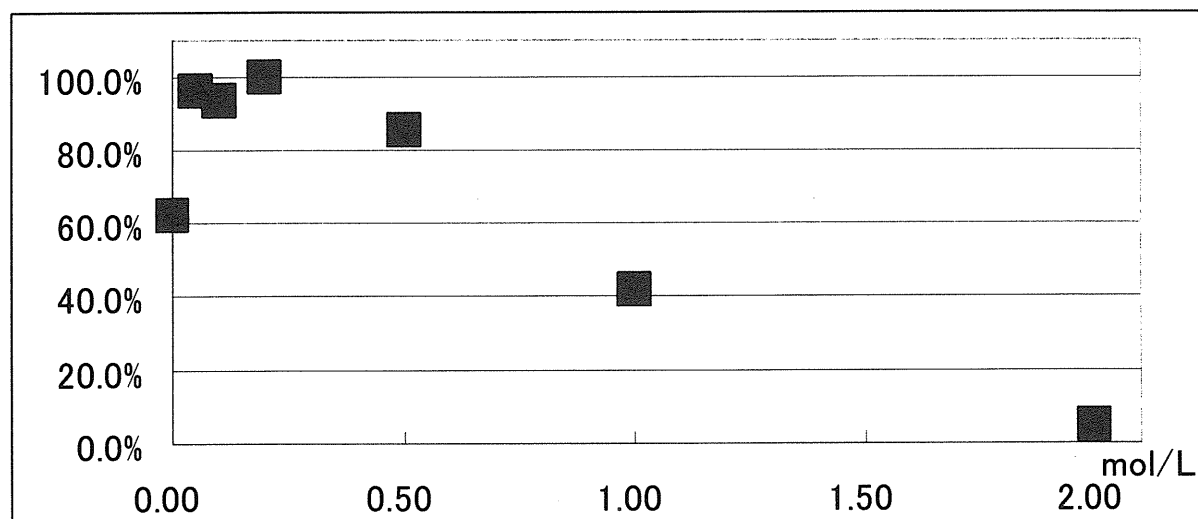


図 5-3 フェニル水銀抽出条件の検討(臭化カリウム濃度の影響、硫酸 2 mol/L)

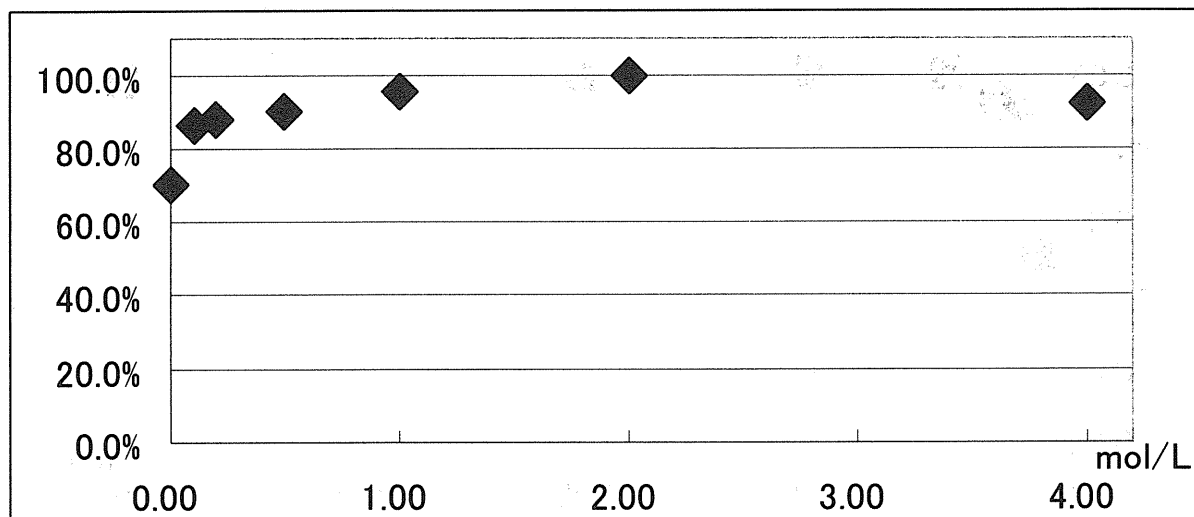


図 6-1 メチル水銀抽出条件の検討(硫酸濃度の影響、臭化カリウム 0.1 mol/L)

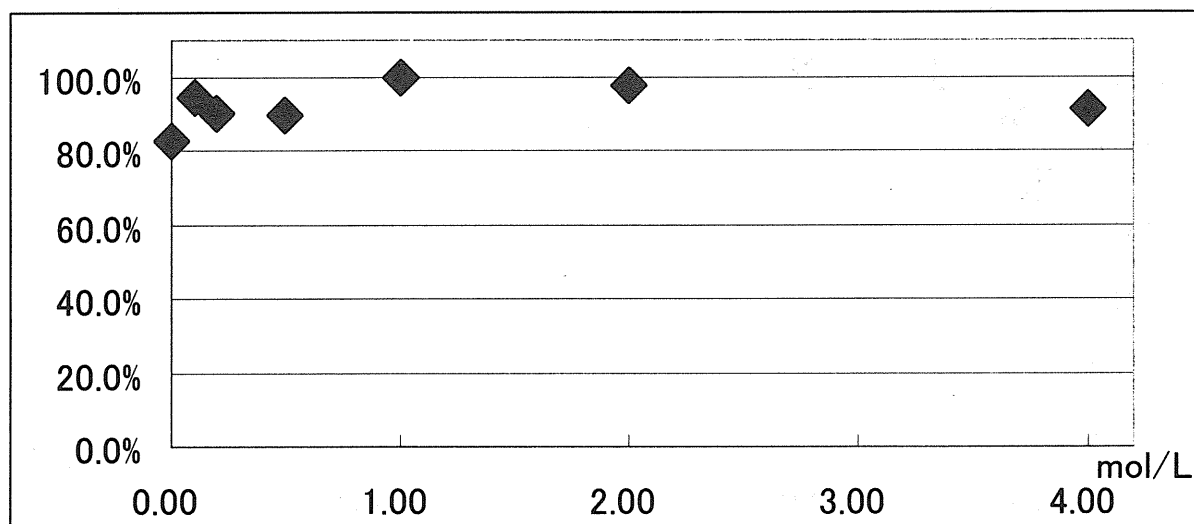


図 6-2 エチル水銀抽出条件の検討(硫酸濃度の影響、臭化カリウム 0.1 mol/L)

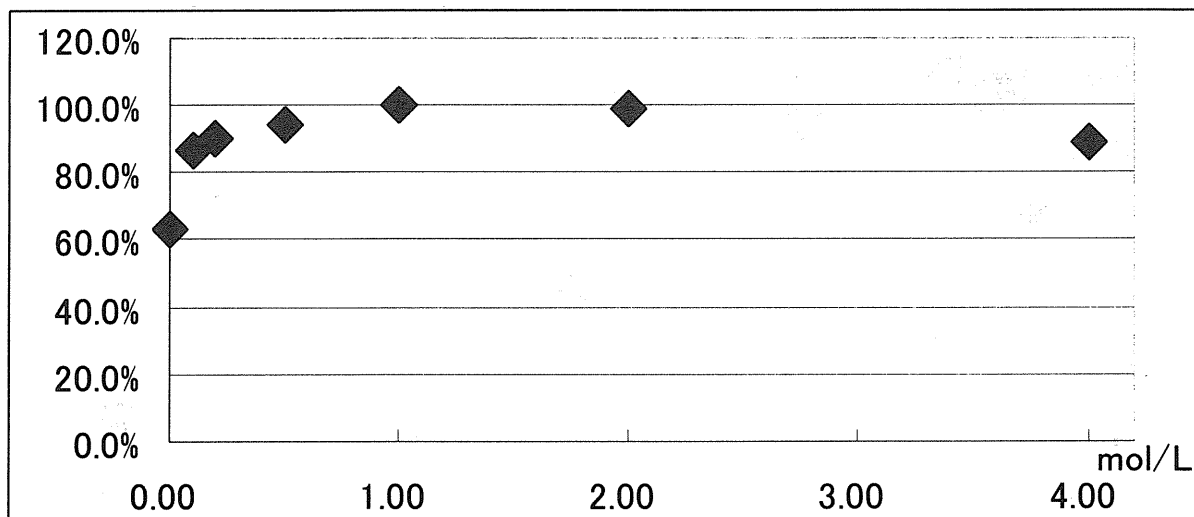


図 6-3 フェニル水銀抽出条件の検討(硫酸濃度の影響、臭化カリウム 0.1 mol/L)

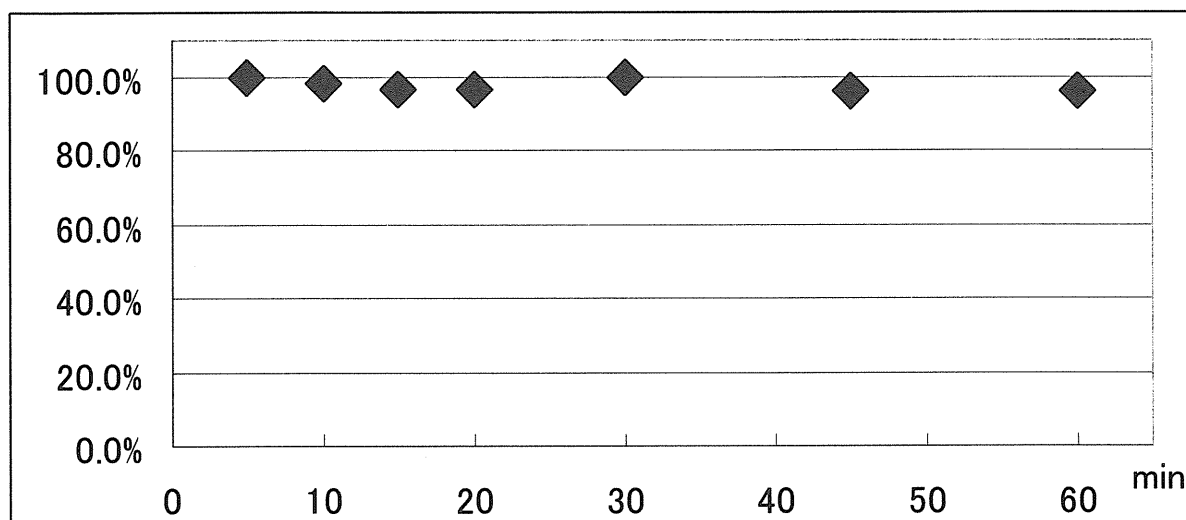


図 7-1 メチル水銀抽出条件の検討(抽出時間)

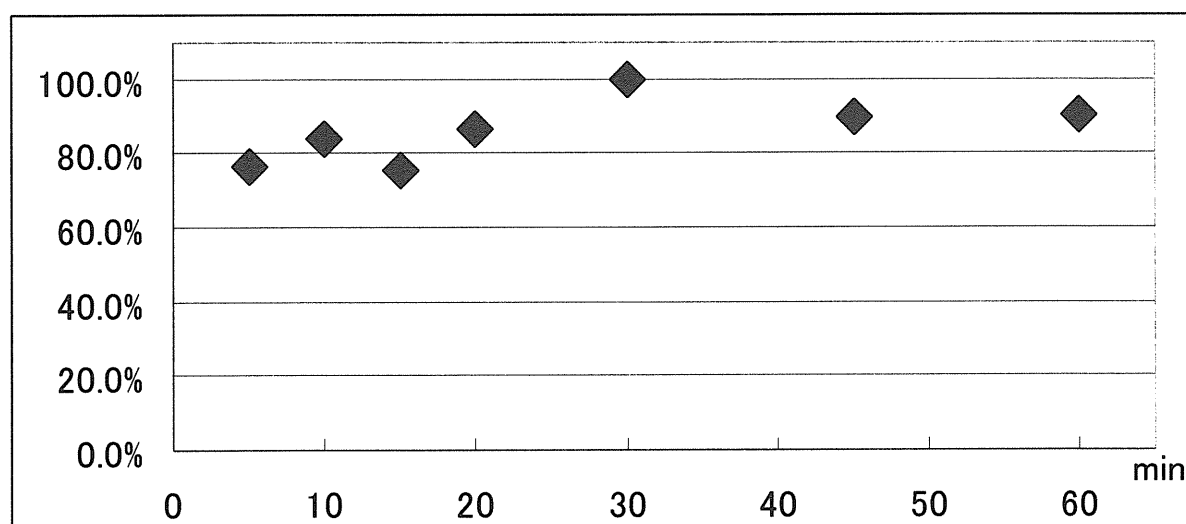


図 7-2 フェニル水銀抽出条件の検討(抽出時間)

表 7 有機水銀類分析法の真度および併行精度の推定結果 (n=5)

試料		メチル水銀	エチル水銀	フェニル水銀
7402a	真度(%)	89.7	94.3	86.5
	併行精度(RSD%)	3.8	4.2	11.4
7403a	真度(%)	74.4	100.4	77.5
	併行精度(RSD%)	2.4	2.6	4.4
DOLT4	真度(%)	88.5	84.0	68.6
	併行精度(RSD%)	1.5	2.1	3.8

分 担 研 究 報 告

有害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 23 年度厚生労働科学研究補助金 食品の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

有害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，神奈川県衛生研究所，横浜市衛生研究所，横須賀市健康安全科学センター，山梨県衛生公害研究所，静岡県環境衛生科学研究所，富山県衛生研究所，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，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，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

A. 研究目的

人の健康に有害作用を及ぼす化学物質は全ての食品に同程度に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 47 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 824,142 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．本年度データの追加により，食品部サーバーには累計約 720 万件のデータが保存されることとなった．

C. 結果

食品中の有害化学物質検査数のまとめを **Table I -1** に示した．報告された件数の総数は，昨年度の 668,946 件から 20%以上増加増加した．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 4,908 件であり，全検査数中の検出数の割合は 0.60% であった．昨年度の汚染物検出率は 0.57% であり同程度であるが，2006 年の検出率 1.3% と比較すると低下している．分析された試料の総数は 9,403，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 2,613 であった．昨年度は総試料数 8,588 に対して，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．検出された試料数の全試料数に対する割合は 27.8% で，昨年度の 25.7% よりわずかに増加した．2006 年試料ベースの検出率は 2006 年に 27.3% で，変化は見られていない．

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 817,023 で，全検査数の 99% を占めた．この比率は毎年同程度である．また，検査対象とされた化学物質は 809（昨年度は 771）種類であり，そのうち 735（昨年度は 697）種類が農薬等であった．農薬以外の化学物質数は増えておらず，検査対象化合物として農薬のみが増加して

いる結果であった。これは、農薬等に関するポジティブリスト制度施行及びそれに伴う一斉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。農薬等が検出された試料の率は 22.9%であった。

1 試料あたり検査される化学物質数は 87.6 であった。分析対象を農薬等に限定すると 1 試料当たり 109.8 種が検査された。1 試料値に検査される農薬等の数は増加傾向にあり、昨年度の 100.9 と比較しても 10%増加している。前述のように、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とともに、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。近年は卵・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た。畜産製品の試料数は、牛肉が 279、ぶた肉が 275、鶏肉 262、卵 232 であり、昨年度よりもやや増加した。2008 年からは、それまでほとんど検査の対象とならなかった加工食品が検査されるようになり、本年度も 166 試料が検査対象となっている。

検査数の多い野菜は、きゅうり、トマト、グレープフルーツ、加工食品、だいこんの根、ブロッコリー、かぼちゃ、ねぎ、なす、ほうれんそう、バナナ、キャベツ、えだまめ、さといも、オレンジであった。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、ねぎ (95.0%)、おうとう (93.1%)、西洋なし (85.7%)、りんご (81.6%)、ぶどう (75.4%)、オレンジ (72.9%)、グレープフルーツ (72.1%)、いちご (71.1%)、レモン (66.7%)、もも (65.6%)、ピーマン (64.7%)、日本茶葉 (60.0%)、日本なし (58.5%)、ピーマン (56.2%)、にら (51.6%)、トマト (48.9%)、しゅんぎく (48.8%)、きゅうり (46.4%)、えだまめ (43.8%)、バナナ (41.4%) であった。農薬等の検出率の高い食品は、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牛肉が 3.9%、ぶた肉が 1.1%、鶏肉が 1.5%、卵が 0%、牛乳が 3.5% で低い結果となった。

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・果実試料は 65 あった。これらの内、検出農薬数が 7 以上の例を **Table I-3** に示す。5 種類以上の農薬の残留が検出された試料は農薬等が検出された試料数 1,707 の 3.8% 存在した。5 種以上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 (パプリカを含む) が 14 試料でもっとも多かった。次いで、桜桃、いちご、りんご、トマトにおいて、それぞれ 5 試料から 11 試料において種類以上の農薬が検出された。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、ボスカリド、アセタミプリド、クレソキシムメ

チル，クロルフェナピル，チアベンダゾール，イマザリル，イミダクロプリド，アゾキシストロビン，クロルピリホス，クロチアニジン，フェンプロパトリン，プロシミドン，ビフェントリン，ペルメトリン，チアメトキサム，テブコナゾール，ブプロフェジン，メチダチオン，ピリダベン，フェンブコナゾール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。昨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，ピリミホスメチル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のはジノテフランで 80 試料中 18 試料から検出された。検出された試料にはピーマン及びおうとうが多く見られた。昨年度最も検出率が高かったイマザリルは，11%程度の検出率であった。これら以外に検出率の高い農薬は，カルベンダジム，ジクロロプロップ，チアベンダゾール，イミダクロプリド，アセタミプリド，ボスカリド，モキシデクチン，オルトフェニルフェノール，アゾキシストロビン，プロシミドン，クロチアニジン，クロルピリホス，クレソキシムメチル，クロルフェナピル，スピノシンA，ジベレリン，シペルメトリンであった。これらの農薬中には **Table I - 3** に示した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 0.3%であった。

D. 考 察

最近 10 年程度の農薬検出率をみると，有機リン系農薬であるクロルピリホス，マラチオン等は常に検査数が多いが，その検出率は，クロルピリホスが 2.8%の他は 1%程度あるいはそれ以下である。最近，検出率が上昇しクロルピリホス以上の検出率となっている農薬等は，ジノテフラン，カルベンダジム，ジクロロプロップ，イミダクロプリド，アセタミプリド，ボスカリド，アゾキシストロビン，プロシミドン，クロチアニジンであった。昨年はジノテフランの検査数が非常に少なかったものが，今年度は 80 試料が検査され 18 試料から検出されている。ジクロロプロップも昨年度は検出例がないが，今年度は 139 試料の 7.9%から検出されるようになった。イミダクロプリドは昨年度の検出率 5.6%から今年度は 6.0%，アセタミプリドは 4.3%から 5.0%，ボスカリドは 2.4%から 4.8%，プロシミドンは 2.6%から 3.1%，クロチアニジンは 2.3%から 2.8%に検出率が増加している。

検出率が増加したジノテフラン及びジクロロプロップは 50 を超える農産物に基準値が設定されている。またアセタミプリド，イミダクロプリド，ボスカリド等も多くの農作物に適用があり，大量に使用されていると考えられる。これら検出率が上昇傾向にある農薬，あるいは高い検出率が継続している農薬等の摂取量を正確に把握し，リスクを評価する必要があると考えられる。

E. 結 論

47 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 22.9%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、110 に達した。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。

検出率が増加したジノテフラン及びジクロプロップは 50 を超える農産物に基準値が設定されている。またアセタミプリド、イミダクロプリド、ボスカリド等も多くの農作物に適用があり、大量に使用されていると考えられる。これら検出率が上昇傾向にある農薬、あるいは高い検出率が継続している農薬等の摂取量を正確に把握し、リスクを評価する必要があると考えられる。

3. その他
なし

E. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

Table 1 汚染物の検出状況

		総数	検出数	検出率(%)
全データ	検査数	824,142	4,908	0.60
	試料	9,403	2,613	27.8
農薬等データ	検査数	817,023	3,140	0.38
	試料数	7,443	1,707	22.9

Table 2 検査数の多い食品

2011年		2010年		2009年	
牛肉	279	牛肉	251	ぶた肉	308
ぶた肉	275	ぶた肉	245	卵	281
鶏肉	262	卵	229	牛肉	265
卵	232	鶏肉	211	鶏肉	244
きゅうり	194	トマト	164	加工食品	217
トマト	186	ブロッコリー	154	きゅうり	149
グレープフルーツ	172	きゅうり	147	牛乳	147
加工食品	166	なす	147	ほうれんそう	144
だいこんの根	155	グレープフルーツ	143	ブロッコリー	139
ブロッコリー	149	牛乳	141	だいこんの根	132
かぼちゃ	140	加工食品	136	グレープフルーツ	131
ねぎ	139	ほうれんそう	129	なす	130
なす	129	バナナ	126	バナナ	127
ほうれんそう	129	えだまめ	124	ねぎ	121
バナナ	128	キャベツ	121	トマト	121
キャベツ	125	ねぎ	106	キャベツ	114
えだまめ	121	だいこんの根	105	オレンジ	109
さといも	121	さといも	101	かぼちゃ	108
オレンジ	118	かぼちゃ	96	さといも	100
牛乳	114	未成熟いんげん	93	にんじん	100

Table 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
ピーマン	12	アクリナトリン, アゾキシストロビン, イミダクロプリド, クロチアニジン, クロルフェナピル, ジエトフェンカルブ, チアクロプリド, チアメトキサム, テトラコナゾール, テブコナゾール, ピリダベン, プロシミドン
ピーマン	10	アクリナトリン, アゾキシストロビン, イミダクロプリド, クロルフェナピル, シフルフェナミド, スピノサド, フェナリモル, フルフェノクスロン, プロシミドン, ホスチアゼート
ピーマン	10	アクリナトリン, アゾキシストロビン, クロチアニジン, クロルフェナピル, スピノサド, トルフェンピラド, ピリダベン, フルフェノクスロン, プロシミドン, ボスカリド
ピーマン	9	アセタミプリド, アゾキシストロビン, イミダクロプリド, クロチアニジン, クロルフェナピル, ジノテフラン, テトラコナゾール, テブコナゾール, ボスカリド
ピーマン	8	イミダクロプリド, クロチアニジン, クロルフェナピル, チアメトキサム, テブフェンピラド, ビフェントリン, ピリダベン, ボスカリド
ピーマン	8	アセタミプリド, アゾキシストロビン, イミダクロプリド, クロルフェナピル, ジノテフラン, テトラコナゾール, テブコナゾール, ボスカリド
おうとう	8	テブコナゾール, トラロメトリン, ビフェントリン, フェンブコナゾール, ブプロフェジン, ヘキサコナゾール, ペルメトリン, メチダチオン
おうとう	8	シフルトリン, シペルメトリン, テブコナゾール, ピリプロキシフェン, フェンバレレート, フェンプロパトリン, ペルメトリン, ミクロブタニル
ピーマン	7	アセタミプリド, アゾキシストロビン, イプロジオン, インドキサカルブ, クロルフェナピル, ピリダベン, ボスカリド
ピーマン	7	アセタミプリド, アゾキシストロビン, イミダクロプリド, クロチアニジン, チアメトキサム, ボスカリド, ルフェヌロン
ピーマン	7	アセタミプリド, アゾキシストロビン, クロチアニジン, ジノテフラン, テトラコナゾール, ピリダベン, ピリプロキシフェン