

表 2 転溶回数の検討

トルエン量 (mL、転溶回毎)	転溶回 (回目)	転溶率(%)* (個別)	転溶率(%)** (合計)
30-30-30	1	74	98
	2	19	
	3	5	
40-30-20	1	77	96
	2	15	
	3	3	
50-20-20	1	80	96
	2	11	
	3	4	
40-20-20	1	76	95
	2	13	
	3	5	
45-45	1	77	92
	2	15	
60-30	1	83	93
	2	10	
70-20	1	83	91
	2	8	

(n = 1)

*転溶率：定量値のシステイン溶液中濃度に対する比を百分率で示した

**転溶操作毎に得られた定量値の和のシステイン溶液中濃度に対する比を百分率で示した

表 3-1 改良メチル水銀分析法の性能評価結果(認証標準試料)

試料	認証値 (mg/kg)		定量値 (mg/kg)					平均値 (mg/kg)	真度(%)*	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
			1st	2nd	3rd	4th	5th				
CRM 7402-a (タラ魚肉粉末)	0.58 ± 0.02 (as Hg)	Portion 1	0.4917	0.5032	0.4873	0.4739	0.4834	0.489	84	2.6	2.6
		Portion 2	0.4798	0.4825	0.4949	0.5049	0.4883				
BCR-463 (マグロ魚肉粉末)	3.04 ± 0.16 (as MeHg)	Portion 1	2.724	2.576	2.694	2.760	2.494	2.70	89	3.5	3.7
		Portion 2	2.756	2.660	2.797	2.808	2.759				
ERM-CE464 (マグロ魚肉粉末)	5.50 ± 0.17 (as MeHg)	Portion 1	4.614	4.802	4.898	4.778	4.838	4.81	88	1.9	2.5
		Portion 2	4.700	4.926	4.921	4.974	4.698				
CRM 7403-a (メカジキ魚肉粉末)	5.00 ± 0.22 (as Hg)	Portion 1	4.205	4.385	4.393	4.547	4.462	4.40	88	1.2	3.0
		Portion 2	4.256	4.249	4.465	4.556	4.471				

*真度は認証値を真値として推定した。

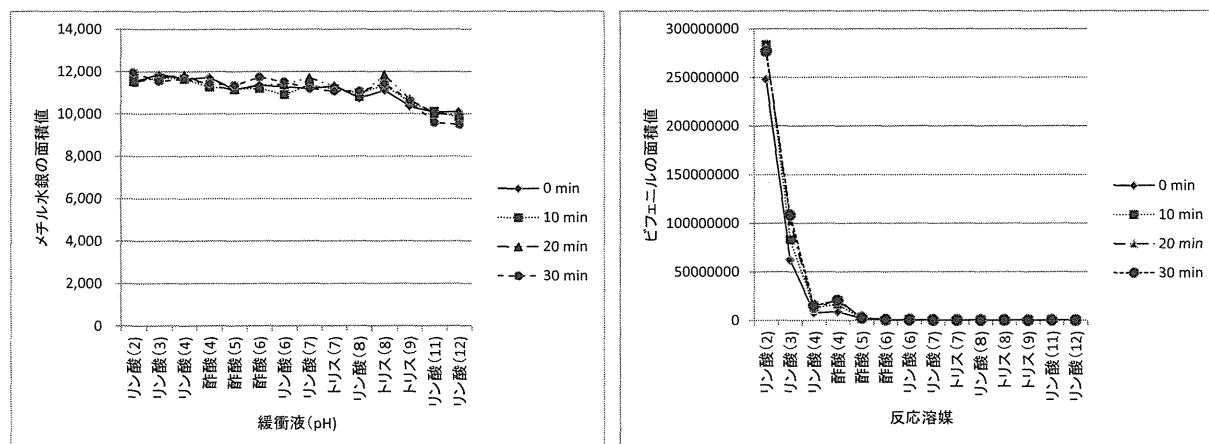
表 3-2 改良メチル水銀分析法の性能評価結果(添加試料)

試料	添加濃度 (mg/kg)		定量値* (mg/kg)					平均値 (mg/kg)	真度(%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
			1st	2nd	3rd	4th	5th				
ブランク試料 (タラ)	0	Portion 1	0.09294	0.09405	0.09468	0.09009	0.08933	0.0918	-	-	-
		Portion 2	0.09450	0.09257	0.09160	0.08948	0.08919				
添加試料 (タラ)	0.3	Portion 1	0.2867	0.3119	0.2846	0.2869	0.2900	0.288	96	3.4	3.4
		Portion 2	0.2858	0.2836	0.2879	0.2835	0.2788				
ブランク試料 (キハダマグロ)	0	Portion 1	0.1007	0.09075	0.09492	0.09393	0.09049	0.0944	-	-	-
		Portion 2	0.09731	0.09488	0.09243	0.09546	0.09320				
添加試料 (キハダマグロ)	0.3	Portion 1	0.2732	0.2899	0.2756	0.2886	0.2694	0.278	93	2.1	3.6
		Portion 2	0.2588	0.2849	0.2830	0.2830	0.2729				

*添加試料の定量値は、ブランク試料の全定量値の平均値を差し引いた値として示した。

図 1 誘導体化反応時の pH、反応時間によるメチルフェニル水銀及びビフェニルピーク面積値への影響

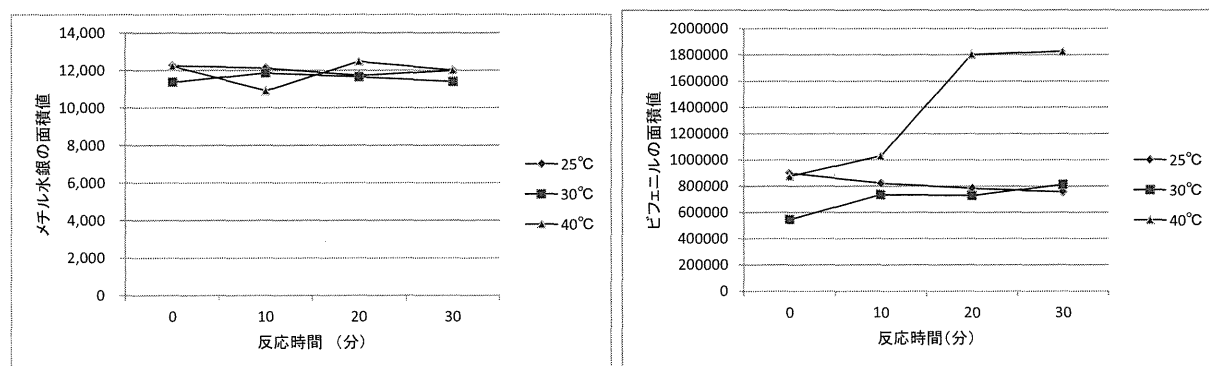
左図：メチルフェニル水銀のピーク面積値、右図：ビフェニルのピーク面積値



(n=1)

図 2 誘導体化反応温度によるメチルフェニル水銀及びビフェニルピーク面積値への影響

左図：メチルフェニル水銀のピーク面積値、右図：ビフェニルのピーク面積値



(n=1)

図 3 PEG300 共注入の検討

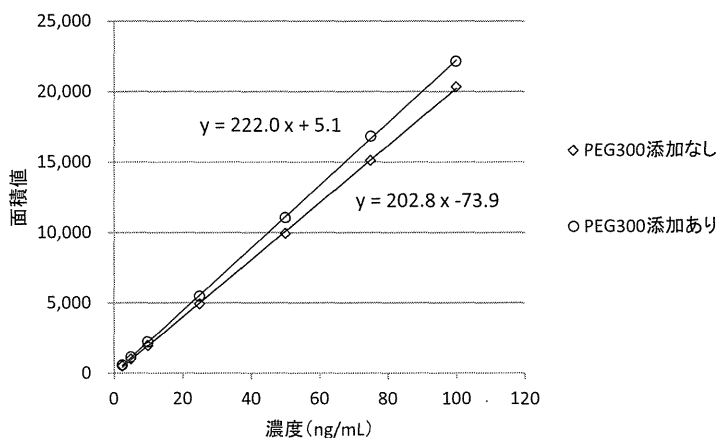


図 4 PEG300 によるメチルフェニル水銀測定への影響

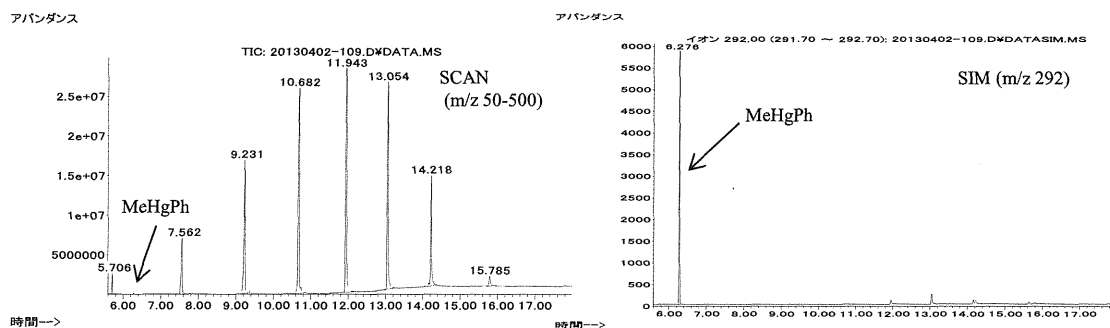


図 5 検量線溶液(0~100 ng/mL)の SIM クロマトグラム

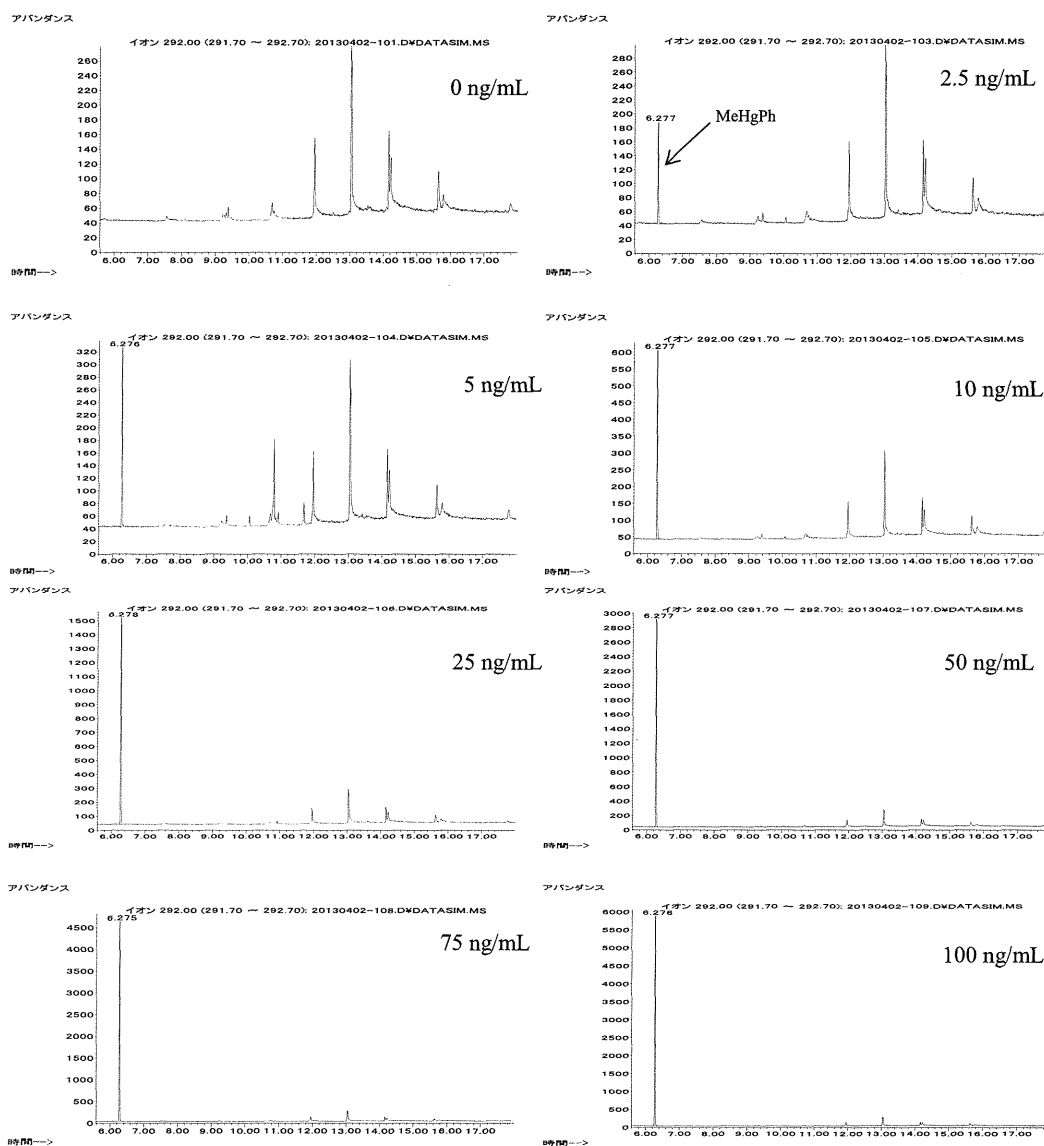


図 6 認証標準試料から得られた SIM クロマトグラム

左上：CRM 7402-a、右上：BCR-463、左下：ERM-CE464、右下：CRM 7403-a

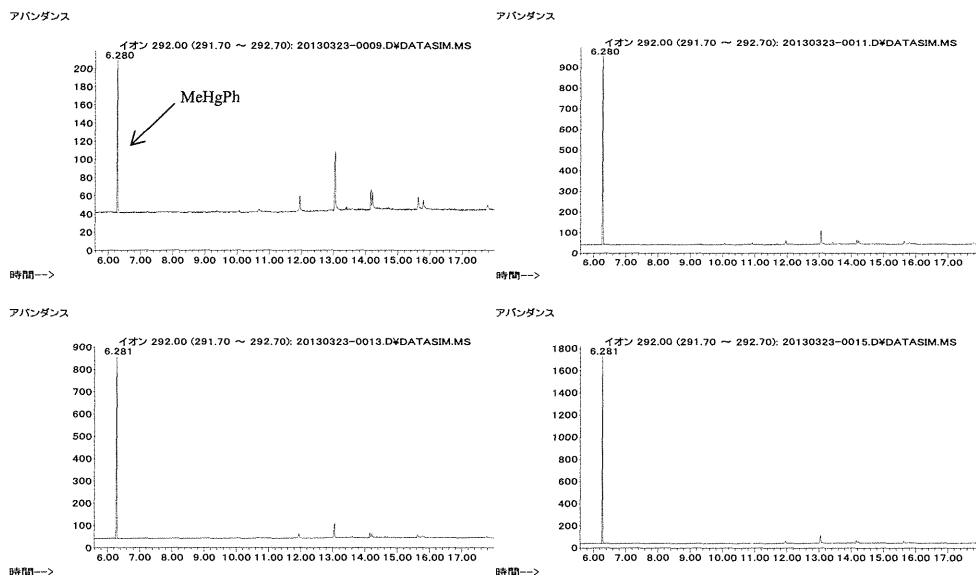
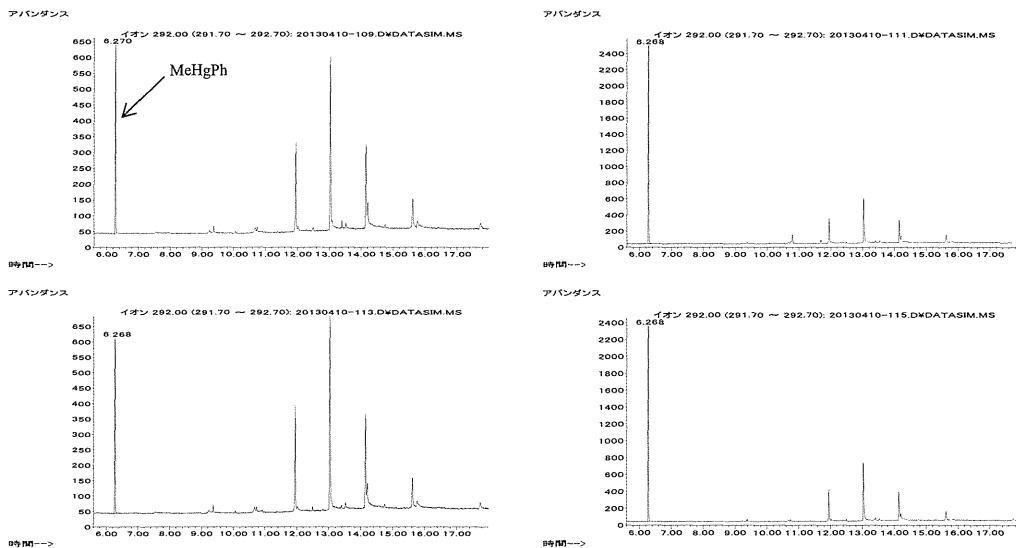


図 7 ブランク試料及び添加試料から得られた SIM クロマトグラム

左上：タラ(空白試料)、右上：タラ(添加試料：0.3 ppm)、左下：キハダマグロ(空白試料)、右下：キハダマグロ(添加試料：0.3 ppm)



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

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

研究代表者 松田りえ子 国立医薬品食品衛生研究所食品部

研究分担者 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し、摂取量を推定すべき化学物質選択の基礎データと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た。過去のデータを含めた検出率の推移を解析することにより、特に検出率が増加している農薬等を見出した。これらの農薬等の摂取量推定を行うことの実現可能性を明らかにするために、現在公示されている一斉試験法を用いて、マーケットバスケット試料を分析した場合の性能評価を行った。

研究協力者 国立医薬品食品衛生研究所食品部 渡邊敬浩

研究協力者 国立医薬品食品衛生研究所食品部 五十嵐敦子

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，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，山梨県衛生環境研究所，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，福井県衛生環境研究センター，滋賀県衛生科学センター，京都府保健環境研究所，京都市衛生環境研究所，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，徳島県立保健製薬環境センター，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

本研究班では、食品からの化学物質摂取による、人の健康への有害作用の可能性を評価する研究を継続して実施している。分担課題である「日常食からの有害物質摂取量調査研究」においては、30年に亘り、マーケットバスケット試料中の有機塩素系農薬、重金属、PCB等を分析し、その摂取量を評価してきた。しかしながら、研究開始当時において摂取による危害が懸念された化学物質の一部は、諸施策の効果から大部分の試料において検出限界以下となり、健康影響への可能性も十分に低下したと判断された。一方、食品中に存在する化学物質の種類は増加しており、現時点での健康影響の可能性のある化学物質を選定し、摂取量推定を行っていくことが、効率的な研究実施に重要である。

本研究班では、食品中の化学物質濃度の分布を正確に把握することを目的として、地方衛生研究所等で行われた検査で明らかにされた食品中の化学物質濃度のデータ収集を継続実施している。これらのデータから、国内で流通する食品における、化学物質の検出率、検査の実態を把握することが、本研究課題の1つの目的である。さらに、これらのデータを経年的に解析することにより、検出率の上昇が見られる化学物質を選択することが可能である。これら検出率が上昇する化学物質は、食品中での存在確率が高まり、摂取される頻度が高くなると予想される。従って、健康影響の可能性のある化学物質として摂取量推定を実施する対象の候補となり得る。

摂取量推定を行い、健康への有害作用の有無を判断する根拠となる推定値を得るためには、マーケットバスケット試料中の低濃度の化学物質を精確に分析可能な性能をもった分析法が必要となる。

本分担課題「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」で

は、以上の3点について研究を行い、その結果を

1. 食品中の有害化学物質濃度データの収集と、検査の現状解析
2. マーケットバスケット試料中のプロシミドン等農薬の、GC-MS一斉分析法による分析性能評価の2つの報告としてまとめた。

I. 食品中の有害化学物質濃度データの収集と、検査の現状解析

B. 研究方法

全国 45 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 811,878 件を収集した。入力用のフォームは国立医薬品食品衛生研究所食品部の HP に掲載し、各機関はフォームをダウンロードし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。

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。データを報告した機関数は昨年度から 3 機関減少した。報告された件数は、昨年度の 824,142 件から 1.5% 程度減少した。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 3,988 件であり、全検査数中の検出数の割合(汚染物検出率)は 0.49% であった。昨年度の汚染物検出率は 0.60% であり、長期的に検出率は緩やかに減少する傾向にある。分析された試料の総数は 8,468、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 2,187 であった。昨年度は総試料数 9,403 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 2,613 であった。検出された試料数の

全試料数に対する割合は 25.8% で、昨年度の 27.8% よりわずかに減少した。2006 年における試料ベースの検出率は 27.3% で、このころからほとんど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 806,606 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 807(昨年度は 809)種類であり、そのうち 734(昨年度は 735)種類が農薬等であった。農薬を含めて、検査の対象となっている化学物質の数は同程度であった。2010 年度までは、検査対象となる農薬等の数が増加する傾向が見られ、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によると考えられたが、一定のレベルに達したものと推察される。

農薬等に限定した検出率は 0.33%、農薬等が検出された試料の率は 21.7% であった。

1 試料あたり検査される化学物質数は 95.9 であった。分析対象を農薬等に限ると 1 試料当たり 119 種が検査されており、昨年度の 109.8 種、一昨年度の 100.9 と比較して増加している。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。例年と同様に鶏肉、牛肉、ぶた肉、卵等の畜産製品が上位にある傾向は本年度も継続している。2008 年からは、輸入冷凍餃子に農

薬が混入した事件等を受けて、それまでは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 143 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、だいこんの根、キャベツ、トマト、かぼちゃ、ねぎ、ほうれんそう、ブロッコリー、にんじん、さといも、なすであった。検査数の多い果実は、グレープフルーツ、バナナ、オレンジであった。検査数の多い野菜・果実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、りんご(83.1%)、ぶどう(78.2%)、オレンジ(70.0%)、いちご(66.7%)、えだまめ(65.7%)、グレープフルーツ(64.7%)、レモン(64.4%)、ピーマン(59.7%)、日本なし(58.1%)、バナナ(56.6%)、きゅうり(50.6%)、トマト(46.2%)、柿(45.2%)、メロン(40.6%)、未成熟いんげん(36.1%)であった。農薬等の検出率の高い食品は、りんご、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 1.0%、ぶた肉が 0.8%、鶏肉が 0.8%、牛乳が 1.0%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 59、4 種類以上の農薬等が検出された試料は 145 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 1,478 の 4.0%存在した。5 種類以上の農薬が残留した試料が多く観察された作物は、りんごが 11 試料で最も多かった。次いで、グレープフルーツ、ピーマン（パプリカを含む）なし、リンゴジュース、ぶどう、桜桃、いちご、トマトにおいて 5 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、アセタミプリド、イマザリル、クレソキシムメチル、クロルピリホス、チアベンダゾール、イミダクロプリド、クロルフェナピル、ボスカリド、アゾキシストロビン、ペルメトリン、チアメトキサム、トリフロキシストロビン、イプロジオン、クロチアニジン、ビフェントリン、フェンプロパトリン、プロシミドン、ジノテフラン、チアクロプリド、ピラクロストロビ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。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 155 試料中 21 試料から検出(13.5%)された。検出された試料にはりんごが多く見られた。ジノテフランは昨年度も最も検出率が高かった。カルベンダジム及びイマザリルは、10%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、ジクロルプ

ロップ、アセタミプリド、イミダクロプリド、チアベンダゾール、クロルピリホス、クロロタロニル、オルトフェニルフェノール、アゾキシストロビン、ボスカリド、イプロジオン、クロチアニジン、プロシミドン、クレソキシムメチル、フルフェノクスロン、シペルメトリン、クロルフェナピル、チアメトキサム、2,4-D、プロパモカルブ、ジベレリン、ペルメトリンであった。これらの農薬中には **Table I-3** の複数残留する農薬であるアセタミプリド、イミダクロプリド、クレソキシムメチル、クロルピリホス等が含まれており、使用頻度が高い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

Table I-4 に見られるように、有機リン系農薬であるクロルピリホス、マラチオン等の有機リン系農薬が頻度高く検査されているが、その検出率は、クロルピリホスが4.1%である以外は1%程度あるいはそれ以下である。

1997年からの検出率の推移を、**Fig. I-1** に示した。TBZ、イマザリル、OPP、2,4-Dは2000年頃までは高い検出率であったが、最近では徐々に検出されなくなっている。シペルメトリン、クロルピリホス、クロロタロニル、イプロジオン、プロシミドン、ペルメトリン、トリフルミゾール、アセフェート、キャプタン、メパニピリム等は、検出率が1-5%程度で上下しており、継続的に使用されていると考えられる。最近、検

出率の上昇が見られる農薬等は、アセタミプリド、イミダクロプリド、アゾキシストロビン、ボスカリド、クロチアニジン、クレソキシムメチル、フルフェノクスロン、クロルフェナピル、チアメトキサム、プロパモカルブ等である。これらは全て、1977年には検出されていないが、徐々に検出率が増加しており、使用頻度が高まっている農薬と考えられる。ジノテフラン及びカルベンダジムは2005年頃から検出率が急激に増加した農薬である。検査される試料数が少ないため、検出率の変動が大きいが増加傾向は明らかである。

検出率が増加傾向にあるアセタミプリド、イミダクロプリド、ボスカリド等は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

44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0.5%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21.6%であった。1試料当たりに検査される農薬数は年々増加している。

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。

検出率が増加傾向にあるアセタミプリド、イミダクロプリド、ボスカリド等は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。

F. 研究発表

1. 論文発表

なし

2. 学会発表

なし

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	811,878	3,988	0.49
試料	8,468	2,187	25.8
農薬等データ			
検査数	806,606	2,664	0.33
試料数	6,798	1,478	21.7

Table I-2 検査数の多い食品

2012年		2011年		2010年	
鶏肉	271	牛肉	279	牛肉	251
牛肉	258	ぶた肉	275	ぶた肉	245
ぶた肉	254	鶏肉	262	卵	229
卵	219	卵	232	鶏肉	211
グレープフルーツ	170	きゅうり	194	トマト	164
きゅうり	162	トマト	186	ブロッコリー	154
だいこんの根	153	グレープフルーツ	172	きゅうり	147
キャベツ	146	加工食品	166	なす	147
トマト	143	だいこんの根	155	グレープフルーツ	143
加工食品	140	ブロッコリー	149	牛乳	141
かぼちゃ	137	かぼちゃ	140	加工食品	136
バナナ	136	ねぎ	139	ほうれんそう	129
ほうれんそう	135	なす	129	バナナ	126
ブロッコリー	133	ほうれんそう	129	えだまめ	124
ねぎ	130	バナナ	128	キャベツ	121
さといも	129	キャベツ	125	ねぎ	106
にんじん	126	えだまめ	121	だいこんの根	105
なす	119	さといも	121	さといも	101
オレンジ	110	オレンジ	118	かぼちゃ	96
えだまめ	105	牛乳	114	未成熟いんげん	93

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
未成熟えんどう	12	アセタミプリド, イミダクロプリド, オキサジキシル, ジクロトラゾール, ジニコナゾール, ジフェノコナゾール, テブコナゾール, ピリメタニル, プロパモカルブ, プロピコナゾール, ヘキサコナゾール, ミクロブタニル
パプリカ	8	アセタミプリド, 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, ピリダベン, ピリプロキシフェン, プロシミドン
ピーマン	8	アセフェート, イミダクロプリド, クロチアニジン, クロルフェナピル, ピリダベン, フルフェノクスロン, ペルメトリン, メタミドホス
りんご	7	アセタミプリド, クロルピリホス, ジクロルプロップ, ジノテフラン, トリフロキシストロビン, プロバルギット, ボスカリド
おうとう	7	アゾキシストロビン, クロチアニジン, シペルメトリン, テブコナゾール, ビフェントリン, プロシミドン, ボスカリド
ぶどう	7	アセフェート, クレソキシムメチル, クロルフェナピル, チアメトキサム, ボスカリド, メタミドホス, メタラキシル
パプリカ	7	アセタミプリド, イミダクロプリド, クロルフェナピル, テトラコナゾール, ピリダベン, プロシミドン, ボスカリド

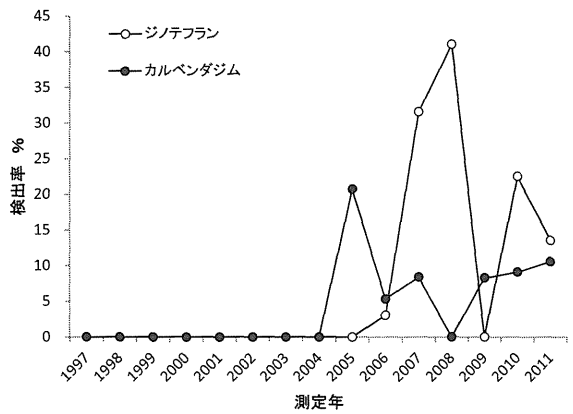
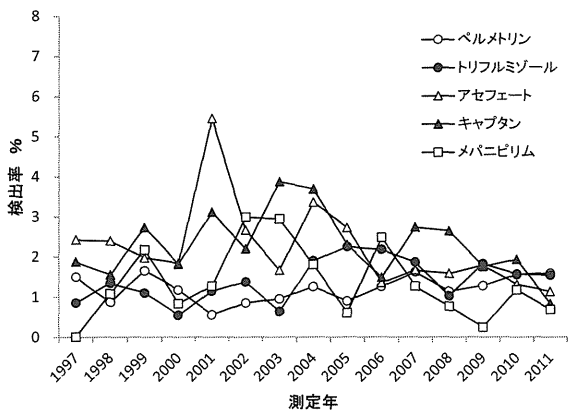
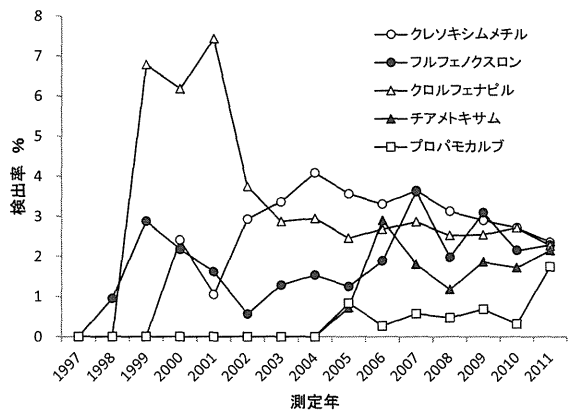
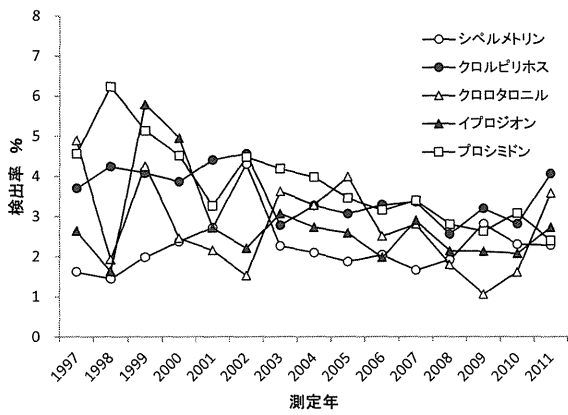
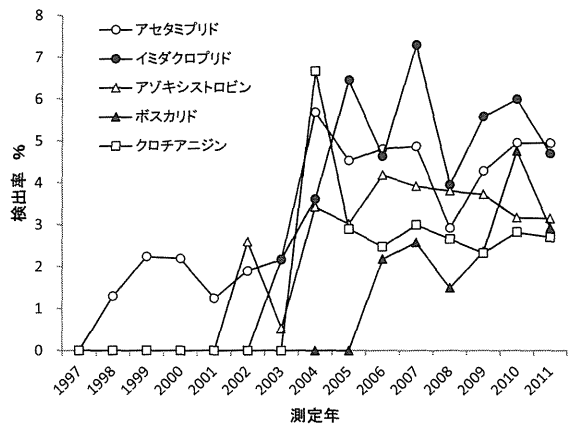
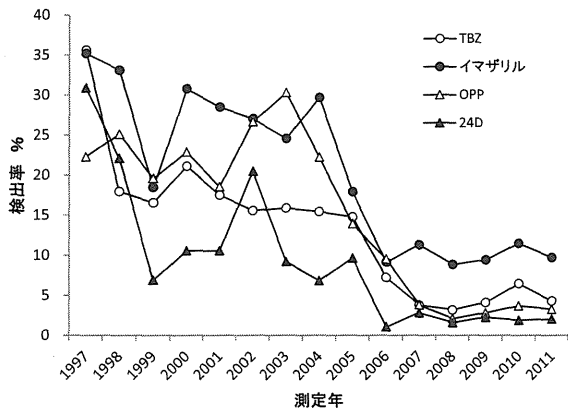
Table I-4 検査数の多い農薬

2012年		2011年		2010年	
農薬名	検査数	農薬名	検査数	農薬名	検査数
マラチオン	4684	マラチオン	5137	マラチオン	4449
クロルピリホス	4663	クロルピリホス	5007	クロルピリホス	4374
フェニトロチオン	4468	ダイアジノン	5004	ダイアジノン	4350
ダイアジノン	4449	ピリミホスメチル	4963	プロチオホス	4258
ピリミホスメチル	4386	フェニトロチオン	4814	ピリミホスメチル	4235
E P N	4306	パラチオンメチル	4668	フェニトロチオン	4222
パラチオンメチル	4262	プロチオホス	4592	E P N	4156
プロチオホス	4235	フェントエート	4555	トルクロホスメチル	4065
トルクロホスメチル	4232	メチダチオン	4477	パラチオンメチル	4027
メチダチオン	4134	トルクロホスメチル	4444	フェントエート	3951
フェントエート	4099	キナルホス	4429	クロルピリホスメチル	3909
知此°リホスメチル	4086	ホサロン	4364	メチダチオン	3850
ホサロン	4085	E P N	4299	パラチオン	3806
エディフェンホス	3963	知此°リホスメチル	4252	エトプロホス	3701
キナルホス	3927	エディフェンホス	4195	フェンバレレート	3691
プロシミドン	3926	ペルメトリン	4182	ペルメトリン	3681
チオベンカルブ	3894	プロシミドン	4182	ホサロン	3652
エトプロホス	3884	テフルトリン	4141	ブタミホス	3616
ペルメトリン	3862	ミクロブタニル	4071	テブフェンピラド	3585
フェナリモル	3812	チオベンカルブ	4068	シハロトリン	3566
知此°シムメチル	3795	ブタミホス	4055	キナルホス	3565
ピリプロキシフェン	3746	フェナリモル	4032	テフルトリン	3558
パラチオン	3737	シアノホス	4002	フェナリモル	3547
ミクロブタニル	3700	テブフェンピラド	3964	フェンチオン	3530
テフルトリン	3698	クロルプロファム	3959	シペルメトリン	3517
知此°フェンホス	3683	エトプロホス	3921	ペンディメタリン	3456
テブコナゾール	3660	シハロトリン	3912	ミクロブタニル	3451
シアノホス	3639	パラチオン	3864	クレソキシムメチル	3450
フルトラニル	3638	アラクロール	3851	エチオン	3425
フェンチオン	3624	ジエトフェンカルブ	3835	プロシミドン	3420

Table I-5 検出率の高い農薬

農薬名	分析数	検出数	検出率(%)
ジノテフラン	155	21	13.5
カルベンダジム	199	21	10.6
イマザリル	1719	145	8.4
ジクロルプロップ	164	9	5.5
アセタミプリド	2228	110	4.9
イミダクロプリド	2878	137	4.8
クロルピリホス	4663	189	4.1
チアベンダゾール	2744	109	4.0
クロロタロニル	307	11	3.6
オルトフェニルフェノール	489	16	3.3
アゾキシストロビン	2844	93	3.3
ボスカリド	1871	55	2.9
イプロジオン	1508	42	2.8
クロチアニジン	2088	57	2.7
プロシミドン	3926	94	2.4
シペルメトリン	3517	83	2.4
クレソキシムメチル	3795	89	2.3
クロルフェナピル	3215	72	2.2
フルフェノクスロン	1954	43	2.2
チアメトキサム	2394	50	2.1

Fig. I-1 農薬検出率の推移



II. マーケットバスケット試料中のプロシミドン等農薬の、GC-MS 一斉分析法による分析性能評価

全国的な検査データ収集を通して見出された検出率が高い農薬は、その摂取量も多いと考えられる。そこで、公示されている農薬等の一斉分析法によって、マーケットバスケット試料中の農薬等が分析可能かを検証した。

B. 研究方法

分析対象農薬 検出率の上昇が見られる農薬としてアセタミプリド及びクレソキシムメチル、継続して検出されている農薬としてプロシミドン及びクロルピリホス、マーケットバスケット試料による摂取量推定の対象であった農薬としてマラチオンの5種を選択した。

適用性を検証する試料 マーケットバスケット方式により作製されたトータルダイエツト試料1-13群。

性能を確認する分析法 GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)及びGC/MSによる農薬等の一斉試験法(畜水産物)を選択した。

検証対象試料の1群、2群、3群、5群、13群は、GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)(1)穀類、豆類及び種実類により分析し、その性能を評価した。検証対象試料の6群、7群、8群、9群は、GC-MSによる農薬等の一斉試験法(農産物)(2)果実、野菜、ハーブ、茶及びホップにより分析し、その性能を評価した。検証対象試料の4群、10群、11群、12群は、GC-MSによる農薬等の一斉試験法(畜水産物)(1)筋肉、脂肪、肝臓、腎臓及び魚介類により分析し、その性能を評価した。

試薬 標準品 アセタミプリド標準品、プロシミドン標準品、クレソキシムメチル標準品、プロシミドン標準品、クロルピリホス標準品及びマラチオン標準品は和光純薬工業製を使用した。オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム

はAgilent Technologies社製Mega-Bond Elut C18(充填量1g)を使用した。グラフアイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムはWaters社製Sep-pal carbon/NH₂(充填量500mg/500mg)を使用した。エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルミニカラムはAgilent Technologies社製Bond Elut PSA(充填量500mg)を使用した。

アセトニトリル、アセトン、ヘキサン、無水硫酸ナトリウムは残留農薬試験用を、その他の試薬は特級を使用した。

装置 GCはAgilent 6890N(Agilent Technologies社製)を、MSはQuattro micro GC(Micro Mass社製)を、GPCは島津製作所製を使用した。

GC条件 カラム:DB-5MS(Agilent Technologies社製、内径0.25mm、長さ30m、膜厚0.25 μ m);ガードカラム:不活性化フューズドシリカチューブ(Agilent Technologies社製、内径0.25mm、長さ2m);カラム温度:50 $^{\circ}$ C(1min)-25 $^{\circ}$ C/min-125 $^{\circ}$ C(0min)-10 $^{\circ}$ C/min-300 $^{\circ}$ C(8.5min);注入口温度:250 $^{\circ}$ C;キャリアーガス:ヘリウム;キャリアーガス流速:1mL/min;注入量:1 μ L(スプリットレス)

MS条件 測定モード:SIM;イオン化法:EI(+);イオン化エネルギー:70eV;イオン源温度:260 $^{\circ}$ C

GPC条件 カラム:CLNpak EV-2000(昭和電工社製、内径20mm、長さ300mm);ガードカラム:CLNpak EV-G AC(昭和電工社製、内径20mm、長さ100mm);カラム温度:40 $^{\circ}$ C;移動相:アセトン-シクロヘキサン混液(1:4);移動相流速:5mL/min;注入量:5mL

分析性能評価方法 検証対象試料(ブランク試料)及び検証対象試料に分析対象農薬を0.01ppm添加した試料(添加試料)それぞれを、1日2

回分析し5日間繰り返した。10個のブランク試料分析結果の平均をブランク値とし、添加試料分析結果からブランク値を引いた値を、各添加試料の結果とした。10個の添加試料結果の平均値から真度を、一元配置により解析した結果から併行精度と室内精度を推定した。

C. 結果

4群試料(油脂)は精製後に残渣が残り、機器への注入が不可能だったため評価対象から除外した。

Table II-1 にブランク試料の10個の分析結果の平均を示した。妥当性評価のために農薬を添加する濃度を0.01 ppmとしたことから、この半分の0.005 ppmを超える濃度の農薬を含んでいる場合は分析法の性能評価には不適切と考えられる。Table II-1 ではこのような試料に二重下線を付した。Table II-2 にはブランク試料の10個の分析結果の標準偏差を示した。適切な分析法であれば、添加試料の標準偏差は0.005 ppmを下回ると考えられるが、ブランクの標準偏差がこれ以上大きい場合には、精度を評価することができないため、このような試料にも二重下線を付した。以上の条件に該当する農薬と食品群の組み合わせについては、分析法の性能評価対象から除いた。

アセタミプリドは全ての食品群試料に0.005 ppmを越えて含まれていたため、今回の性能評価からは除外した。クレソキシムメチルは7群、8群、12群、13群での評価を行わなかった。マラチオンは2群、5群、8群10群の評価を行わなかった。クロルピリホスとプロシミドンは全ての食品群で性能評価を行った。

Table II-3 に推定された真度を示す。真度は10個の添加試料結果の平均値の添加量である0.01 ppmに対する%で表示した。評価の対象となった食品群と農薬の組み合わせ40中、100%未満となった数は8あり、70%未満となった組み合

わせは無かった。一方、120%以上となった組み合わせ数は全体の半分以上の22であり、全体として正のバイアスを持つ傾向が見られた。特にマラチオンはどの群でも大きな正のバイアスが認められたが、1群、10群、11群、12群、13群を試料とした分析では、比較的100%に近い真度が得られた。他の農薬においても、これらの群を試料としたときの真度は100%に近く、特に5群と7群では大きな正のバイアスが認められた。

Table II-4 には併行精度と室内精度を示した。併行精度は35の組み合わせで25%以下となった。食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインでは、0.01 ppmにおける併行精度の目標値は25%であり、これに照らせば大部分の組み合わせが良好な併行精度で分析可能といえる。併行精度が大きくなった組み合わせは、11群及び12群中のマラチオンで、それぞれ47%と56%となった。

室内精度の目標値である30%を満たした組み合わせの数は20で、併行精度よりもかなり減少した。特に7群及び10群で、RSDとして60%を超える大きな室内精度が推定されている。

D. 考察

マーケットバスケット試料を用いた農薬摂取量推定を行うための、分析法の性能評価を試みた。対象とする農薬は通常の検査において検出率が高いものを選択し、分析法は多くの農薬が一度に分析可能であるGC-MSによる農薬等の一斉試験法を選択した。添加試料の2併行分析を5日間繰り返す、その結果から真度、併行精度、室内精度を推定する実験計画を採用した。この結果、以下に示すいくつかの問題点が明らかとなった。

ブランク試料

ブランク試料を10回分析し、含まれる農薬の

濃度を求めた。その結果、アセタミプリドは全ての試料において、今回の実験計画における農薬の添加量である 0.01 ppm の 1/2 を超える濃度が含まれていた。同様に、クレソキシムメチルは 7 群、8 群、12 群、13 群で、マラチオンは 2 群、5 群、8 群に含まれていた。アセタミプリドは多くの食品に基準が設定されており、また多くの食品の基準値が 1 ppm 以上であることから、検出率も 5% 程度である。従って、マーケットバスケット試料中にアセタミプリドが残留した食品が含まれる確率も高いと考えられる。クレソキシムメチルも同様の状況である。

分析法の性能を評価するためには、試料中の対象化合物濃度が添加量よりも十分に小さい必要がある。一方、摂取量を推定すべき対象化合物は、多くの食品中に存在する可能性が考えられるため、通常通りに作製した試料では、対象化合物の濃度が高くなり、妥当性評価用試料としては不適切となる確率が高い。妥当性評価試料を作成する場合には、まず材料となる食品の分析を行い、できる限り低濃度の食品を用いて調製することが重要と考えられる。

精度

併行精度に比較して室内精度が大きい場合が多数見られた。例えば 7 群では、評価を行ったクロルピリホス、マラチオンのブランク中濃度は十分に低く、併行精度も 10% 以下であるが、室内精度は 75-92% と非常に大きい。これら 3 種の農薬のデータを見ると、1-3 日目までは添加量の 90-120% 程度の結果が得られているが、4-5 日目には値が急激に大きくなり添加量の 2.5-5 倍程度となっている。このため室内精度が大きくなるとともに、真度も大きくなっている。これは、GC の状態の変動によると考えられ、このような影響を受けやすいことは分析法の性能として望ましくはないが、適切な内部品質管理により防止可能でもある。今回は管理試料を

用いることなく分析を継続したが、適切な管理を行っていた場合は室内精度が妥当な値となった可能性もある。摂取量推定のための分析は、複雑なマトリクスを持つ試料を多数分析することが通常であり、内部品質管理を取り入れた分析系として評価することが重要と考えられる。

試料の均一性

ブランク試料中の農薬濃度の変動が大きい例もいくつか見られた。上記のような分析系の変動も原因の一つであるが、多数の食品を混合した試料であるところから、試料が不均一である可能性もある。性能評価を行うために十分な均一化を行うことが重要である。また、実際の摂取量推定の分析においても、試料の不均一性が結果に影響を与えるため、均一化あるいは多数の箇所からのサンプリングのような手順の採用により、結果の変動要因を小さくすることが重要と考えられる。

E. 研究発表

1. 論文発表
なし
2. 学会発表
なし
3. その他
なし