

冷凍餃子を試料とした加工食品中の農薬分析における技能試験

○起橋雅浩、中山裕紀子、内田耕太郎、永吉晴奈、山口貴弘、柿本健作、尾花裕孝

大阪府立公衆衛生研究所

【目的】平成20年初頭に冷凍餃子への農薬混入事件が発覚したため、加工食品に対する不安が急激に増大し、これを受けて加工食品に対する農薬分析の需要が喚起された。しかし、複数食材が含まれる加工食品に対して、生鮮食品に準じた検査方法で農薬分析が行える範囲は限定的である。そこで、地方衛生研究所9機関を対象に加工食品を用いた技能試験を実施し、加工食品中の残留農薬分析への適応状況を検証した。

【方法】農薬を添加した技能試験用試料を2種類調製した。これら試料は同一農薬を添加し、その添加濃度には4:5の違いをもたせた。参加機関には添加農薬候補25種類を示し、添加農薬と添加濃度を通知せず試験を行った。分析法は1例を示したが、各機関で最適な分析法を使用することとし、測定機器としてGC-MS、LC-MSの使用を依頼した。なお試験期間を試料発送後2ヶ月とした。

試料調製：冷凍餃子（味の素冷凍食品株式会社製；252 g）を半解凍後フードプロセッサで細切均一化し、攪拌機（ケンミックス・アイコーKM-800）で混合し、ブランク試料、添加試料2種をそれぞれ約4 kgずつ調製した。農薬の添加に際しては、添加用混合溶液（ジメトエート；120 µg/mL、クロルピリホス；110 µg/mL、ジエトフェンカルブ；70 µg/mL、クレソキシムメチル；90 µg/mL、イミダクロプリド；160 µg/mL；林純薬工業製）を4mLまたは5mLと、合成着色料の黄色4

号または青色2号を添加し、濃度を黄：70～160 ppb、青：87.5～200 ppbとした。合成着色料は試料の識別および均一化の指標とした。これらを約200 gずつアルミ製シール袋に入れて密封した。試料毎に容器6個から12試料を分析し、一元配置分散分析により均一である事を確認した。2ヶ月後に容器1個から8試料を分析し、試験期間中農薬濃度が安定であったことを確認した。

評価方法：機関ごとに2種の試料（黄、青）の測定値和と差を求め、機関間Zスコア（ZB）と機関内Zスコア（ZW）を算出した。このZB、ZWを用いて散布図を作成し、ユーデンプロットの手法による複合評価を行った。ZB=ZW=0を中心とする半径 $|Z|=2$ の円内を良好、半径 $|Z|=3$ の円外を不良とし、2つの円の間を疑わしい、と判定した。

【結果】GC-MSでは7機関、LC-MS/MSでは5機関で、測定できた全ての農薬が「良好」と判定された。全機関を通じて7項目が「疑わしい」と評価されたが、それはのべ評価項目数（農薬×検出器×機関：80項目）の約9%であり、参加機関は高い精度を示した。

【考察】全機関とも誤検出は無く、報告値も160農薬（農薬×試料×検出器×機関）中150農薬は回収率として70～120%であり、全体でも60～122%と良好な結果であった。

本研究は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）および文部科学省科学研究費補助金により実施した。

原材料に分別可能な加工食品試料を用いた農薬分析技能試験

○福井直樹、小阪田正和、高取聡、北川陽子、柿本葉、中辻直人、中山裕紀子、起橋雅浩、尾花裕孝

大阪府立公衆衛生研究所

【目的】平成20年初頭の有機リン系農薬が混入した冷凍餃子の喫食による健康被害の発生を契機に、加工食品に対する残留農薬分析の需要が高まった。加工食品の残留農薬分析に関して、大きく二点の課題が挙げられる。一点目は、分析法の構築である。加工食品は、複雑な食材が混在する、または、煩雑な加工工程を経た複合食品であるため、食品の特性に応じた分析法の検討が必要である。二点目は、食品衛生法の食品規格適合性の判断である。加工食品は、個別残留基準の設定されたものを除き、原則として一律基準0.01 ppmが適用される。ただし、加工食品を構成する食品原料が食品衛生法の食品規格に適合している場合には、一律基準超過によらず適合するものとみなされる。したがって、最終製品の加工食品の分析値のみで、食品規格への適合性の判断を行うのは不適當である。分析法については、様々な機関で、多くの分析法が構築されている。その一方、加工食品の食品規格適合性の判断まで想定した技能試験は行われていない。そこで、分別技能を加味した技能試験の実施を目的として、原材料ごとに分別可能な技能試験用加工食品試料を新たに開発した。

【方法】技能試験用加工食品試料は、原材料ごとに分別が可能であることを前提として、模擬ポークビーンズ（原材料：大豆、トマトピューレ、ロースハム）を開発した。これは、①分別に適するような原材料で構成、②

特定の原材料に農薬の局在化が可能、③原材料間で農薬の移行が微量、④技能試験参加機関へ配布する時点で、試料が均一化（渾然一体化）していない特性を有している。試料を、原材料の分別ができない程度まで混和した状態で、繰り返し容器から採取した場合には、そこに含まれる農薬量は均一である一方、原材料の分別ができる状態で繰り返し容器から採取した場合には、そこに含まれる原材料の比率が異なるために農薬量が不均一であり、加工食品の食品規格適合性の判断を考察するうえで有用な試料であると考えられた。開発した試料に9種類の農薬を添加し、地方衛生研究所9機関を対象に、現在、技能試験を実施中である。

【結果及び考察】LC-MS/MSを用いて、模擬ポークビーンズおよび分別した原材料ごとに均一化して分析を行った。調製直後に容器間における均一性試験を行い、調製後約2ヶ月後に安定性試験を行った。均一性試験で、一元配置分散分析を行った結果、危険率5%で、容器間で農薬量に有意差なしと判定された。また、安定性試験の結果、調製直後に対して、9種類の農薬の残存率は、模擬ポークビーンズ全体で97～105%、農薬を添加した原材料で98～106%と良好な結果であった。

【謝辞】本研究は平成23年度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）及び平成22、23年度科学研究費補助金（基盤研究C）の助成を受けて実施した。

アルキルシクロブタノンを指標とした照射食品の簡易分析法の検討

○北川陽子¹、起橋雅浩¹、中山裕紀子¹、中辻直人¹、小阪田正和¹
柿本葉¹、福井直樹¹、高取聡¹、尾花裕孝¹、古田雅一²

¹大阪府立公衆衛生研究所、²大阪府立大学 地域連携研究機構 放射線研究センター

【目的】放射線照射の検知法の1つにアルキルシクロブタノン (ACB) 法がある。ACB法は、放射線照射により脂質から生成するドデシルシクロブタノン (DCB) とテトラデシルシクロブタノン (TCB) をGC/MSにより検出する方法である。現在、厚生労働省から通知されている方法は、ソックスレー抽出法で得られた脂肪を含水フロリジルカラムにより精製するものであるが、1) 抽出及び精製に時間を要する 2) 溶媒の使用量が多い 3) 多検体の同時処理が困難、等の問題がある。

今回、我々は特殊な抽出装置を使用せず、簡易かつ迅速なACBの分析法を開発した。また、 γ 線を用いて照射食品を作成し、分析法の検証を行ったので報告する。

【方法】1. 試料：市販の牛肉、豚肉、餃子、鶏唐揚げを用いた。
2. 試験溶液の調製：細切均一化した試料5gを乳鉢に採取し、珪藻土5gを加えよく混合した。これを50mLPP製遠心管に移し、ヘキサン30mL及び20mLで2回振とう抽出を行った。得られたヘキサンをナス型フラスコに合わせ、濃縮した。抽出した脂肪0.2gをガラス製スクリー試験管に採取し、アセトン2.5mL、次いでアセトニトリル0.5mLを加えて混合した。これを-20℃で30分間放置し、脂肪を析出させた。遠心分離後、有機層を試験管に採取し、窒素気流下で緩やかに濃縮した。残留物をヘキサン2mLで溶解し、あらかじめヘキサン10mLでコンディショニングしたシリカゲ

ルカラム (1g) に負荷した。カラムをヘキサン10mL、2%ジエチルエーテル/ヘキサン5mLで洗浄後、2%ジエチルエーテル/ヘキサン10mLで溶出した。これを窒素気流下で濃縮し、0.1ppmシクロヘキシルシクロヘキサノン溶液 (内部標準) 0.2mLで溶解し、GC/MSで測定した。

3. GC/MS分析：Restek社製Rtx-5MS (30m×0.25mm×0.25 μ m) を取り付けた島津製作所製GCMS-QP2010Ultraを使用し、SIM測定 (定量イオン： m/z 98、確認イオン： m/z 112) によりDCB及びTCBを測定した。

4. 照射食品： γ 線を用いて、1kGy及び2.6kGyの線量を試料に照射した。

【結果及び考察】1. 添加回収試験：試料から抽出した脂肪にDCB及びTCBを各々0.05ppm添加し、添加回収試験 (試行数3) を行った。牛肉、豚肉、餃子、鶏唐揚げにおける平均回収率は68~105%、RSDは10%以下であった。

2. 照射食品中のACBの測定：照射した牛肉、豚肉、餃子、鶏唐揚げのいずれの試料からもDCB及びTCBが検出され、その濃度は照射線量依存的に増加した。また、非照射食品については、いずれの試料からもDCB及びTCBは検出されなかった。

本方法は、簡易で迅速な方法であり、ACBの検知法として有用な方法であると考えられた。また、特殊な抽出装置を用いないため、多くの機関で適応可能な方法であると考えられた。

B-6

簡易分析法による照射生レバー中 2-アルキルシクロブタノンの測定

○北川陽子¹、起橋雅浩¹、高取聡¹、梶村計志¹、尾花裕孝¹、西山利正²、古田雅一³

¹大阪府立公衆衛生研究所、²関西医科大学、³大阪府立大学

【目的】重篤な食中毒事件の発生を受け、平成24年7月から牛レバーの生食用としての販売・提供が禁止された。生食の安全性を確保する手段として、放射線照射による殺菌処理が考えられる。食品への放射線照射は、国内ではじゃがいもの芽止めを除いては禁止されているが、諸外国では食中毒予防やカビ毒の発生防止等を目的に放射線照射が実施されている。その照射履歴検知法として、我々はこれまで脂肪含有食品に適用されるアルキルシクロブタノン（ACB）法に着目し、簡易分析法を開発した¹⁾。本研究ではこの分析法を用い、照射生レバー中のACBの分析を行ったので報告する。

【方法】1. 試料：市販の鶏生レバー及び牛生レバーを用いた。
2. 試験溶液の調製：簡易分析法¹⁾に準じ、一部を生レバーの分析用に変更した。均一化した試料5 gを乳鉢に採取し、約7~8 gの珪藻土を加え乳棒で混和した。試料をヘキサンで2回抽出した後、抽出液を濃縮した。抽出脂肪の重量を測定した後、これをヘキサン2 mLで溶解し、パスツールピペットヘシリカゲルを1 g充填して作成したカラム2本に1 mLずつ負荷し、精製を行った。カラム溶出液を濃縮し、0.1 ppm内部標準溶液0.5 mLで溶解したものを試験溶液とし、GC/MSにて分析した。内部標準法により、ドデシルシクロブタノン（2-DCB）とテトラデシルシクロブタノン（2-TCB）の試料当たり濃度を算出した。

3. 照射試料：大阪府立大学の放射線照射施設にてコバルト60線源による γ 線を照射した。鶏生レバーには0.5、0.8、1.8、2.4および3.5 kGyの各線量、牛生レバーには3.4 kGyの線量を照射した。

【結果及び考察】1. 抽出脂肪重量：鶏生レバー5gから抽出された脂肪は、0.1~0.15 gであり、脂肪含量は約2~3%であった。同様に牛生レバー中の脂肪含量も約3~4%であった。簡易法では抽出脂肪0.2 gを採取し、脂肪当たり濃度でACBの算出を行っていたが、生レバー中の脂肪含量が低いため、ACBの算出は試料当たり濃度を用いて算出した。

2. 添加回収試験：非照射の鶏生レバー5 gに対して5 ng/gとなるように2-DCBおよび2-TCBを添加し、回収試験（試行数5）を行った。平均回収率は2-DCBが74%、2-TCBが87%であり、RSDも5%未満で良好な結果であった。

3. 照射試料中ACBの測定：全ての照射鶏生レバーから2-DCBおよび2-TCBを検出した。またACBの生成量は、照射線量に比例して増加した。同様に照射牛レバーからも2-DCBおよび2-TCBが検出された。非照射の試料からACBは検出されなかった。以上のことから、本分析法は脂肪含量の比較的低い食肉試料についても適応可能と考えられた。本研究の一部は厚生労働科学研究費補助金「検査機関の信頼性確保に関する研究」により実施した。

1) 北川、起橋他、「第103回日本食品衛生学会 学術講演会要旨集 p, 55(2012)

B-7

照射試料を用いた 2-アルキルシクロブタノン測定における技能試験

○起橋雅浩¹、北川陽子¹、高取聡¹、梶村計志¹、尾花裕孝¹、古田雅一²

¹大阪府立公衆衛生研究所

²大阪府立大学

【目的】食品への放射線照射履歴を判別する方法は、対象食品に応じて各種存在するが、我々はこれまで脂肪含有食品に適用される2-アルキルシクロブタノン法に着目し、簡易分析法を開発した¹⁾。本研究では、この分析法を利用した場合の、食肉加工食品における照射履歴鑑別の可能性を判断する目的で、当所を含め8機関の地方衛生研究所（岩手県環境保健研究センター、愛知県衛生研究所、奈良県保健環境研究センター、堺市衛生研究所、和歌山県環境衛生研究センター、広島市衛生研究所、高知県衛生研究所）に協力を得て技能試験を実施した。

【方法】分析法は、まず試料5 gをケイソウ土と混合し、ヘキサンで2回振とうを行い、脂質を抽出した。精製は2段階とし、脂肪抽出液をアセトン/アセトニトリル混液に溶解した後に-20℃に冷却し、脂質の大半を沈殿させて除去した。さらにパスツールピペットヘシリカゲル1 gを充填して作成したカラムにより精製し、GC-MSで測定を行った。協力機関にこの分析法を提示し、技能試験を実施した。対象食品は加熱前状態のハンバーグパテを使用し、陽性試料は大阪府立大学の放射線照射施設で照射線量を0.8 kGy、2.0 kGyとした2種を作成した。これと非照射の陰性試料の合計3種を、フードプロセッサで細切し、ミキサーで混合しつつ食用タール色素を加えて着色の上、配布用試料とした。参加機関は提示した分析法を用いて併行数5で試

験し、2-ドデシルシクロブタノン（2-DCB）及び2-テトラデシルシクロブタノン（2-TCB）の脂肪当たり濃度を定量し、照射履歴の陽性または陰性の判定を行った。

【結果】参加機関が同時に行った添加回収試験結果は、67～122%と概ね良好であった。各機関より報告された2-DCB、2-TCBの測定値については、中央値を目標値としてXbar-R管理図により平均値と範囲を評価した。8機関中3機関が1項目以上で管理限界を超えたが、照射履歴の判定に関しては、全ての機関で適正な回答を得た。さらに照射線量に比例して2-DCB、2-TCB量も増加した。また、平均値が管理限界を超えた機関を調査した結果、標準品測定時に良好なピーク形状が得られなかったことと、夾雑物の影響を受けたことが主な原因であった。

【考察】2-DCB、2-TCB共にモニターイオンが小さく妨害を受け易いこと、一部の機関で標準品でも良好なピーク形状が得られず測定条件が合わなかったこと等の問題点は見られたが、食品照射検知を全く経験したことがない各機関が実施した試験において、誤検知が全く無い結果を得ることができたことから、今回使用した照射検知法は実用性が極めて高いと判断できた。本研究は厚生労働科学研究費補助金「検査機関の信頼性確保に関する研究」により実施した。

1)北川、起橋他、第103回日本食品衛生学会学術講演会講演要旨集 p.55(2012)

2-アルキルシクロブタノン を指標とした食品の照射履歴の簡易分析法の検討

○北川陽子^{1*}, 起橋雅浩¹, 福井直樹¹, 高取聡¹

梶村計志¹, 尾花裕孝¹, 西山利正², 古田雅一³

¹大阪府立公衆衛生研究所, ²関西医科大学, ³大阪府立大学

【目的】

食品への放射線照射は、発芽防止や殺菌、殺虫等を目的として、諸外国で許可されている。日本国内では、発芽防止の目的でバレイショへの照射が許可されているが、これ以外に食品への照射は認められていない。現在、厚生労働省から通知されている照射履歴の検知法には、熱ルミネッセンス法、2-アルキルシクロブタノン法(ACBs法)、電子スピン共鳴法がある。このうち、ACBs法は、脂肪を含む食品に適用可能な方法であり、放射線照射により、脂肪からラジカル反応を介して特異的に生成するACBsを測定する方法である。測定対象とするACBsには、パルミチン酸およびステアリン酸が放射線照射を受けた際に生成する2-ドデシルシクロブタノン(DCB)および2-テトラデシルシクロブタノン(TCB)が選定されている。これらの物質は、通常環境中には存在しないため、検知指標として非常に有用である。現在、厚生労働省より通知されている方法は、抽出にソックスレー抽出法、精製にオープンカラムを使用する方法であるため、6検体の前処理に約2日必要である。さらに溶媒の使用量も多く、カラムの活性化等も煩雑な方法であることから、多検体を測定する方法としては課題が多い。

本研究では、多検体の同時処理が可能であり、かつ簡易で迅速な分析法を考案し、様々な脂肪を含む食品において本簡易分析法が適用可能かどうかを調べた。

【方法】

1) 分析法

試料5gを等量の珪藻土と乳鉢上でよく混和し、*n*-ヘキサン30mLおよび20mLを用いて2回振とう抽出を行った。抽出液を濃縮し、試料中の脂肪重量の測定を行った。抽出脂肪のうち、0.2gをガラス製試験管に採取し、アセトン2.5mL、次いでアセトニトリル0.5mLを加えてよく混和した。これを-20℃で30分間冷却し、脂肪を析出させた。遠心後、有機層を別の試験管に採取し、窒素気流下にて濃縮した。残留物を*n*-ヘキサン2mLで溶解し、シリカゲルカラムで精製した。カラム溶出液を濃縮後0.1ppmの内部標準溶液(2-シクロヘキシルシクロヘキサノン)0.2mLで定容したものを試験溶液とし、GC-MSで測定を行った。

2) 添加回収試験

試料は非照射の牛肉、豚肉、パルメザンチーズ、鶏唐揚げ、ハンバーグ、餃子および牛丼を用いた。各々の試料から抽出した脂肪0.2gに対してDCBおよびTCBを各々10ng添加し、回収率を算出した(添加濃度50ppb)。

3) 照射試料の分析

試料は添加回収試験と同様に牛肉、豚肉、パルメザンチーズ、鶏唐揚げ、ハンバーグ、餃子および牛丼を用いた。これら試料に⁶⁰Coを線源としたガンマ線を冷凍条件下で照射（1.0 kGy および 2.6 kGy）し、照射食品を調製した。照射食品中のACBsを本分析法により測定した。

表1 添加回収試験結果 (n=3)

食品	DCB		TCB	
	平均回収率	RSD	平均回収率	RSD
牛肉	84	2	79	5
豚肉	78	4	77	2
パルメザンチーズ	67	12	73	5
鶏唐揚げ	81	3	86	3
ハンバーグ	74	4	76	2
餃子	80	5	86	2
牛丼	72	7	71	7

【結果】

簡易分析法は、*n*-ヘキサンを用いて振とう抽出、アセトンおよびアセトニトリル転溶後の冷却による脱脂、シリカゲルカラムによる精製から構成した。本分析法を用いて、非照射の試料からそれぞれ抽出した脂肪にACBsを添加し、回収試験を行った結果、DCB および TCB の平均回収率はそれぞれ 67~88%、70~86%であった。また RSD もパルメザンチーズの DCB を除いて 10%以下となり良好であった（表 1）。

照射食品中の ACBs を分析した結果、全ての照射食品から DCB および TCB が検出され、その生成量は照射線量に依存していた。非照射食品から DCB および TCB は検出されなかった。分析結果の一例として、ハンバーグのクロマトグラムを図 1 に示した。DCB および TCB のピーク近辺に妨害ピークは認められず、良好なクロマトグラムであった。

本分析法を用いて 6 検体を前処理するのに必要な時間は約 8 時間であり、前処理に約 2 日を要する通知法と比較して迅速な方法であった。また、溶媒の使用量も少なく、特殊な装置も使用しない汎用性の高い方法であった。

今後は、本簡易分析法を用いて、牛レバーへの適用の可否について検討を行っていく予定である。

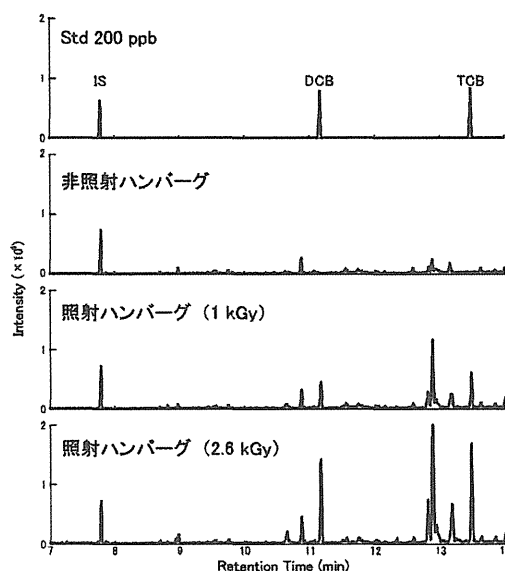


図1 ハンバーグのマスクロマトグラム例 (m/z 98)

連絡先: ykkitaga@iph.pref.osaka.jp

高速溶媒抽出-LC/UV 法によるシクロピアゾン酸の分析

○齊藤 貢一, 渡邊 みどり, 佐々木 美香, 馬場 奈美季, 岩崎 雄介, 伊藤 里恵, 中澤 裕之
星薬科大学薬学部

【目的】シクロピアゾン酸(CPA)は,*Aspergillus*属や*Penicillium*属の菌が産生するカビ毒の一種で,産生菌種はピーナッツ,とうもろこし,卵および飼料中などから検出されている。CPAの生理活性としては,ラット肝臓GOT, GPTおよび γ -GTP活性の上昇をもたらし,骨格筋の筋小胞体 Ca^{2+} -ATPaseを特異的に阻害し,共役する Ca^{2+} の能動輸送を抑制する作用を有している。これまでに家畜や動物の中毒事例,更にヒトにおいても中毒の疑いがある事例が報告されている。他方,食品汚染として,アフラトキシンとの同時汚染の発生も報告されている。CPA摂取による健康被害が懸念されることから,食品汚染実態の把握および迅速な分析法確立が求められている。

すでに,発酵食品の一種である液状調味料(めんつゆ)を試料として,*Penicillium*属のカビを接種・培養して,その培養上清や菌体からCPAを検出した^{1,2)}。

今回,農産物の中でも輸入の依存度が高く,CPA汚染が危惧されるピーナッツと乾燥とうもろこしを選択して,高速溶媒抽出(ASE)法とLC/UVを用いた,簡便・迅速なCPA分析法を検討した。

【方法】(1) 試料溶液の調製;ASE装置にはDIONEX ASE-300を用いた。抽出セルの底部に円筒ろ紙および珪藻土約1gを積層した後,粉碎した試料2.5gに珪藻土3.0gを加えて混和したものを充填した。ASE条件とし

て,抽出溶媒,抽出温度および抽出サイクルなどを種々検討した。試料抽出液の一定量を減圧乾固し,希メタノール/水で再溶解したものをOasis[®]HLBカートリッジ(30mg,1cc)を用いて精製し,試験溶液とした。

(2) CPA測定;LC装置にはHITACHI 655A-12 & L-500 LC Controllerを用いた。検出器にはShimadzu SPD-6AVを用い,測定波長は220nmとした。LCの分離カラムにはDIONEX Acclaim[®] Mixed-Mode WAX-1 (4.6mm i.d. × 150mm, 5 μ m)を採用し,移動相にはアセトニトリル:25mMリン酸緩衝液(pH6.0)=(7:3)を用い,流速は1mL/minとした。

【結果および考察】農産物(ピーナッツ,乾燥とうもろこし)中のCPA定量分析法の構築に関して,ASE操作の至適条件を検討した。その結果,抽出溶媒として50%メタノール,抽出温度として25 $^{\circ}$ C(室温),抽出サイクル数は1回の抽出操作で十分であることが分かった。添加回収試験を行ったところ,ピーナッツおよび乾燥トウモロコシの両試料とも,CPA溶出付近には妨害ピークのない良好なクロマトグラムが得られ,平均回収率は約80%,相対標準偏差は6%未満であった。

また,実試料として輸入品のピーナッツ,乾燥トウモロコシおよびピスタチオの分析を行ったところ,いずれの試料からもCPAは検出されなかった。

1) 齊藤ら,日本薬学会第129年会(2009)

2) 佐々木ら,日本薬学会第131年会(2011)

ELISA による液状調味料中に含まれるシクロピアゾン酸の分析

Analysis of cyclopiazonic acid contaminated in liquid seasoning by ELISA

○番場 一恵¹, 斉藤 貢一¹, 青山 知未¹, 岩崎 雄介¹, 伊藤 里恵¹, 中澤 裕之¹

(¹星薬大)

【目的】シクロピアゾン酸 (CPA) はマイコトキシンの一種であり、*Penicillium* 属や *Aspergillus* 属が産生するカビ毒である。CPA は動物実験において嘔吐、下痢、中枢神経系の抑制などの中毒症状や、乳汁への移行が報告されている。検出例としてはピーナッツやトウモロコシ、動物用飼料がある。また、調味料 (めんつゆ) のような加工食品からも検出されている。CPA 汚染食品による健康被害を防止するために、CPA の迅速、簡便かつ高感度な分析法が求められている。本研究では、食品分析法として液状試料のめんつゆを測定対象とした ELISA による CPA 分析法の構築を試みた。また、めんつゆの前処理法を検討した。

【方法】ELISA では間接競合法を採用した。CPA と KLH(Keyhole limpet hemocyanin) 結合体を固相化抗原とし、第 1 抗体には CPA ウサギ抗血清、第 2 抗体には HRP 標識ヤギ抗ウサギ IgG (H+L) を使用した。酵素基質には TMB、反応停止液には希硫酸溶液を使用した。めんつゆの前処理法を検討においては、原液の希釈のみ、有機溶媒による液液抽出、および液液抽出+固相抽出処理液を用いて、それぞれ作成したマトリックス検量線を比較・評価した。

【結果および考察】ELISA による CPA 分析では、標準品において 1~100 ppb の範囲で良好な検量線を得ることができた。また、めんつゆの前処理法においては、液液抽出+固相抽出はもちろん、液液抽出および原液の希釈でも、それぞれ作成したマトリックス検量線は、マトリックスが存在しない CPA 標準品の検量線と良好に一致した。このことから、ELISA におけるめんつゆの簡便な前処理法として原液の希釈法が採用できると考えられた。本研究により ELISA による CPA 分析法の構築と、めんつゆのより簡便な前処理方法を構築することができた。

ELISA および GC/MS 法によるビール中に残留する

デオキシニバレノール分析法の検討

○高橋拓海¹, 岩崎雄介¹, 伊藤里恵¹, 斉藤貢一¹ (¹星薬大)

【目的】デオキシニバレノール (DON) は、食欲減退、嘔吐、下痢など消化器系への障害が知られるカビ毒である。本研究では DON の汚染対象である穀類を主原料とするビールを試料として選択し、前処理法を検討することにより、市販 ELISA キットのスクリーニング法としての実用性について検証した。更に、ELISA と GC/MS 法を併用することにより、定性能力を高めると共に、定量値の信頼性確保の評価を行った。

【方法】ハイフロスーパーセルおよび MycoSep#227 を用いて抽出・精製し、ELISA 用の試験溶液とした。GC/MS 法で測定する際には、トリメチルシリル化を行った。

【結果および考察】ビールの前処理法を検討することで、スクリーニング法としての ELISA の有用性が確認された。更に、GC/MS 法を併用することで高感度且つ高精度な定性・定量性が確保され、信頼性の高い評価が可能となり、食品衛生分野における活用が期待される。

食品中の放射性物質検査の実際

社団法人 日本食品衛生協会 食品衛生研究所
化学試験部 村山三徳

食品の放射能汚染は、1945年の広島、長崎に始まり、1980年まで続いた2,000回を超すと言われる大気圏内核実験により世界中に広がりました。1963年の部分的核実験禁止条約、1996年の包括的核実験禁止条約（未発効）などの核実験禁止への気運の高まりとともに、核実験は減少し、放射能汚染も軽減して来ましたが、1986年のチェルノブイリ原発事故、そして今回の原発事故により、食品の放射能汚染が注目される事態となつてしまいました。

当協会では、チェルノブイリ原発事故の際にゲルマニウム半導体検出器による食品中の放射性物質検査を実施しておりました。また、1999年の東海村 JCO 臨界事故を受けて厚生労働省より示された、「緊急時における食品の放射能測定マニュアル」の策定にも参画いたしました。現在もゲルマニウム半導体検出器による検査を実施しております。

以上の経験を踏まえて、より正確な検査を提供するための取り組みを紹介いたします。

ゲルマニウム半導体検出器による検査では、図に示した2リットルのマリネリ容器を主に使用します。厚さ3~5mmの亚克力樹脂で成型された円柱形容器で、アルファ線と一部のベータ線を遮断して、ガンマ線を検出器に集めます。底面に検出器のセンサー部分が収まるくぼみがあります。センサー部分を検体で包み込むような形状にすることで、放射線の検出効率を高めています。この容器に検体を均一に充てんすることにより、検査精度を確保します。検体の量が多いほど必要測定時間は短くなり、検査精度は高くなります。検体の量が2リットルに満たない場合には、0.1リットルのU8容器でも検査可能ですが、測定時間と検査費用が増します。

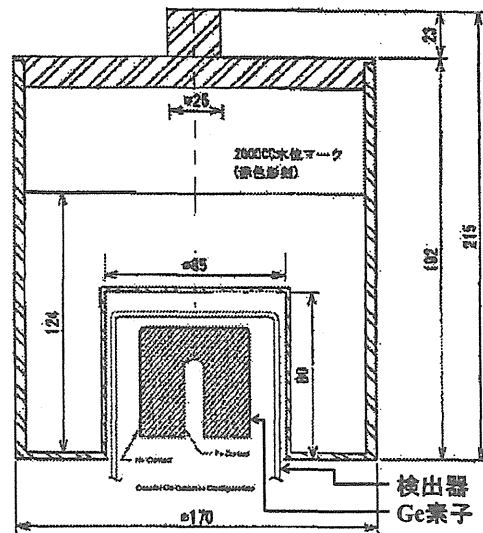
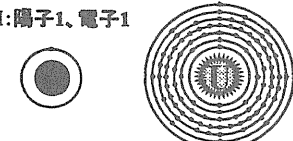


図 2 Lマリネリ容器

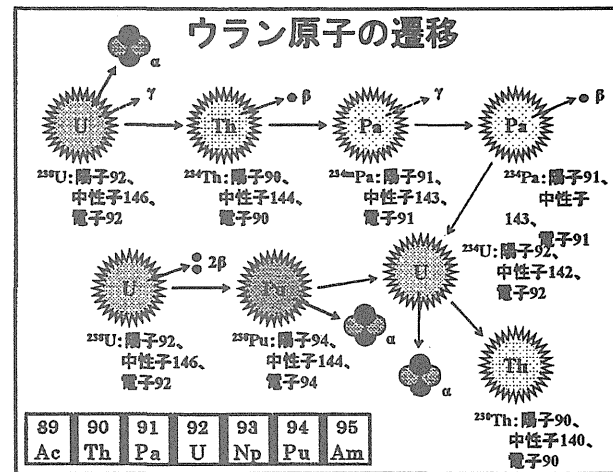
人の五感で探知できない放射線を検査するためには、習熟した検査員、管理された組織、設備、機器が必須です。信頼性の高い検査による食の安全確保が、不安感の払拭、ひいては震災からの復興につながると信じております。

元素

¹H: 陽子1、電子1 ²³⁸U: 陽子92、中性子146、電子92



1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Uu
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	



水素原子の遷移

¹H: 陽子1、電子1
 ²H: 陽子1、中性子1、電子1
 ³H: 陽子1、中性子2、電子1
 ⁴He: 陽子2、中性子2、電子2

¹H: 陽子1、電子1
 ²H: 陽子1、中性子1、電子1
 ³H: 陽子1、中性子2、電子1
 ⁴He: 陽子2、中性子2、電子2

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	Uu
		57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
		89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

放射線

アルファ線 : α ($p2, n2; {}^4\text{He}^{2+}$)
 ベータ線 : β^\pm ($e^-; e^+$)
 ガンマ線 : γ (電磁波)
 中性子線 : n

単位

放射能 : Bq ; 1秒間に崩壊した原子核数
 (ラジウム1 gの放射能 = 37 GBq = 1 Ci)
 吸収線量 : Gy (1 Gy = 1 J/kg = 100 rad)
 実効線量 : Sv ; 人体の吸収放射線の影響度
 (α : 1 Sv = 1 Gy \times 20 ; β, γ : 1 Sv = 1 Gy \times 1)
¹³⁷Csの実効線量係数 (mSv/Bq)
 吸入摂取 : 6.7×10^{-6} , 経口摂取 : 1.3×10^{-5}

放射線測定

ガイガー・ミュラー計測管
 電離された不活性ガスを測定
 α、β、γ (計測効率各80、20、5%)

ゲルマニウム半導体検出器
 ゲルマニウム結晶に生じた電荷を測定
 γ

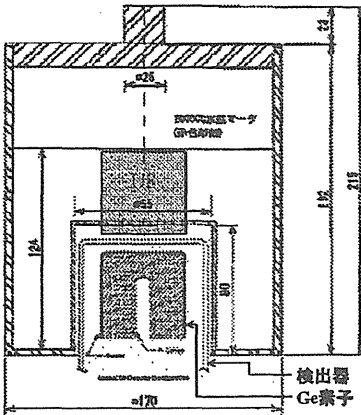
シンチレーション検出器
 電離作用により生じた蛍光を測定
 α、β

ICP-MS
 緊急時における食品の放射能測定マニュアル
 U、Puの迅速分析法

ガンマ線エネルギー

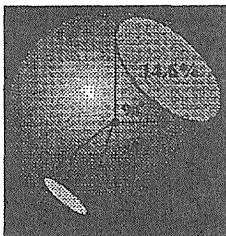
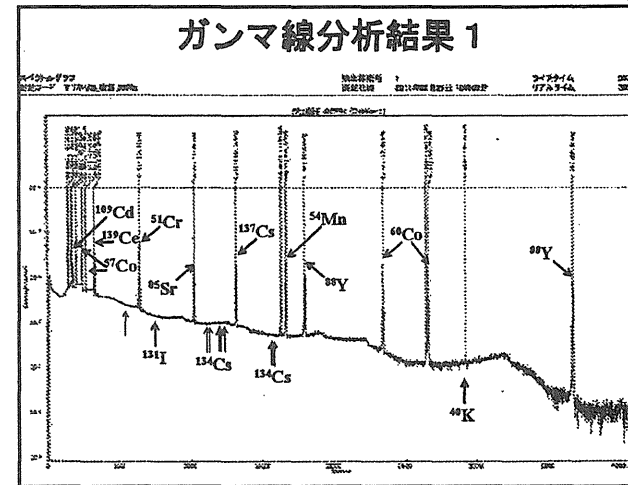
^{131}I	8.0207d	284.30	6.0
		364.48	81.0
		636.97	7.2
^{134}Cs	2.032y	563.26	8.4
		569.29	15.4
		604.66	97.6
		795.76	85.4
		801.84	8.7
^{137}Cs	30.174y	661.64	85.0

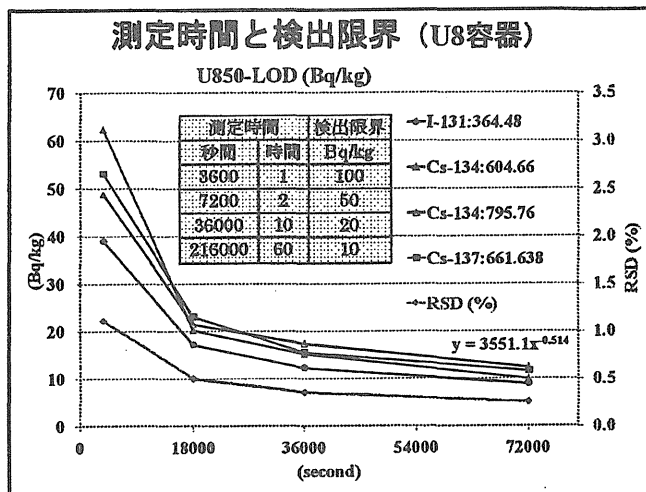
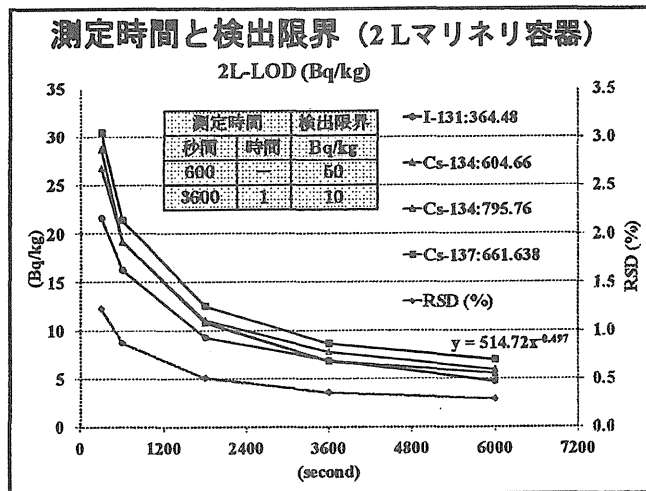
検出効率



2 Lマリネリ容器の ^{137}Cs -γ検出率
 (98047-9976)/3600/3737
 =0.65%

U8容器(5 cm)の ^{137}Cs -γ検出率
 (9830-919)/3600/360
 =0.69%



食品中の放射性物質検査について

社団法人 日本食品衛生協会 食品衛生研究所
化学試験部 村山三徳

食品の放射能汚染は、1945年の広島、長崎に始まり、1980年まで続いた2,000回を超すと言われる大気圏内核実験により世界中に広がりました。1963年の部分的核実験禁止条約、1996年の包括的核実験禁止条約（未発効）などの核実験禁止への気運の高まりとともに、核実験は減少し、放射能汚染も軽減して来ましたが、1986年のチェルノブイリ原発事故、そして今回の原発事故により、食品の放射能汚染が注目される事態となてしまいました。

当協会では、チェルノブイリ原発事故の際にゲルマニウム半導体検出器による食品中の放射性物質検査を実施しておりました。また、1999年の東海村JCO臨界事故を受けて厚生労働省より示された、「緊急時における食品の放射能測定マニュアル」の策定にも参画いたしました。現在もゲルマニウム半導体検出器による検査を実施しております。

以上の経験を踏まえて、より正確な検査を提供するための取り組みを紹介いたします。

ゲルマニウム半導体検出器による検査では、図に示した2リットルのマリネリ容器を主に使用します。厚さ3~5mmの亚克力樹脂で成型された円柱形容器で、アルファ線と一部のベータ線を遮断して、ガンマ線を検出器に集めます。底面に検出器のセンサー部分が収まるくぼみがあります。センサー部分を検体で包み込むような形状にすることで、放射線の検出効率を高めています。この容器に検体を均一に充てんすることにより、検査精度を確保します。検体の量が多いほど必要測定時間は短くなり、検査精度は高くなります。検体の量が2リットルに満たない場合には、0.1リットルのU8容器でも検査可能ですが、測定時間と検査費用が増します。

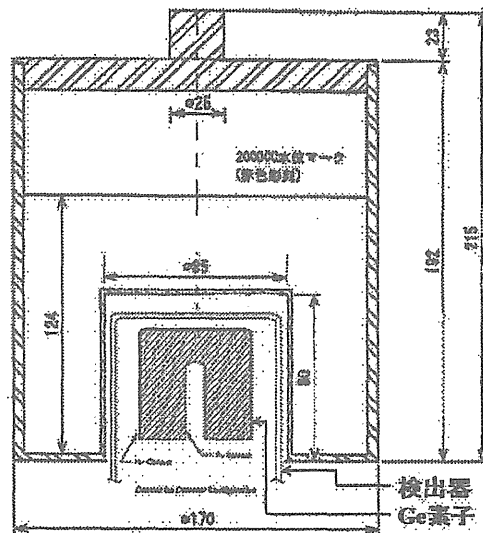


図 2 Lマリネリ容器

人の五感で探知できない放射線を検査するためには、習熟した検査員、管理された組織、設備、機器が必須です。信頼性の高い検査による食の安全確保が、不安感の払拭、ひいては震災からの復興につながると信じます。

食品中の放射性物質検査について

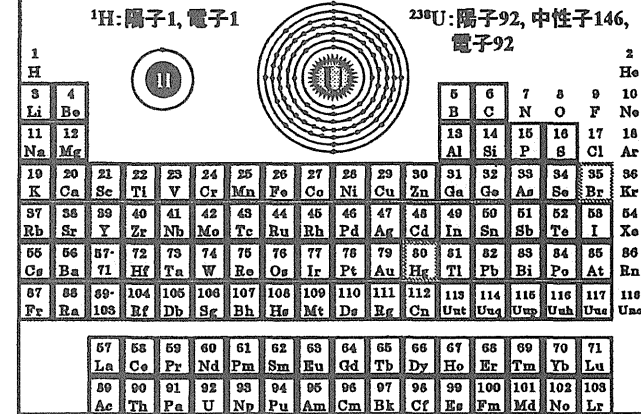
食品の安全性を確保する

- ・ 放射線
- ・ 食品の放射能汚染
- ・ 食品の放射性物質測定

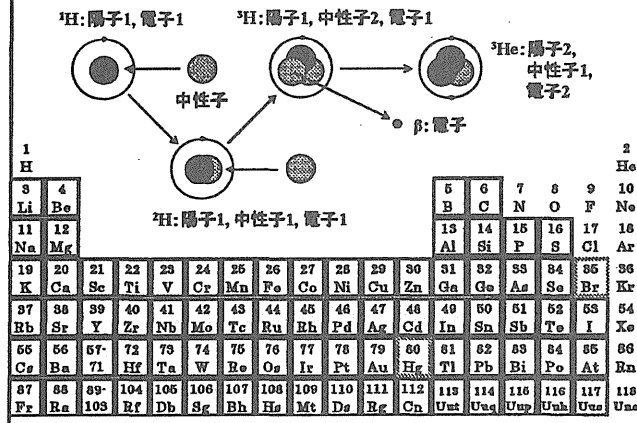


食品衛生講演会 平成23年9月14日
社団法人 日本食品衛生協会 食品衛生研究所 村山三徳

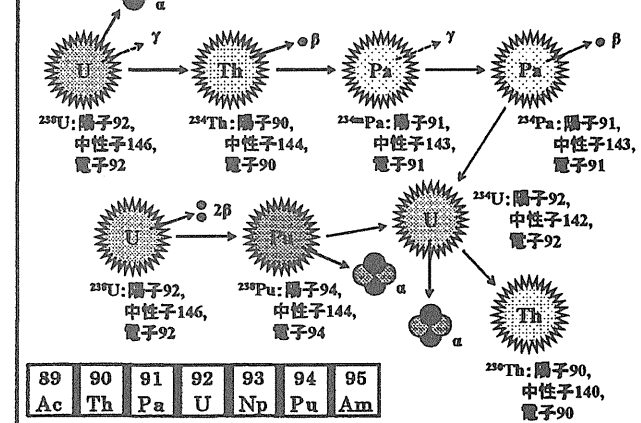
元素

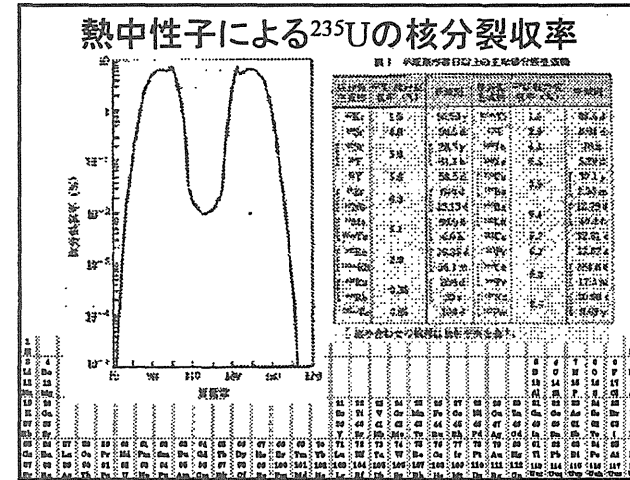
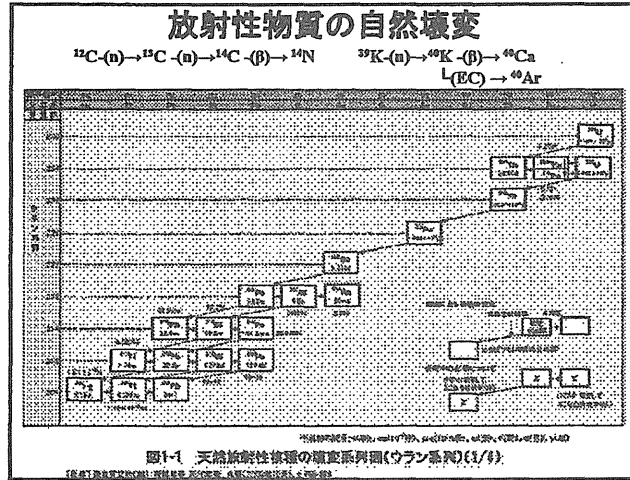


水素原子の遷移



ウラン原子の遷移





放射線

アルファ線 : α ($p2, n2; ^4\text{He}^{2+}$)
 ベータ線 : β^\pm ($e^-; e^+$)
 ガンマ線 : γ (電磁波)
 中性子線 : n

単位

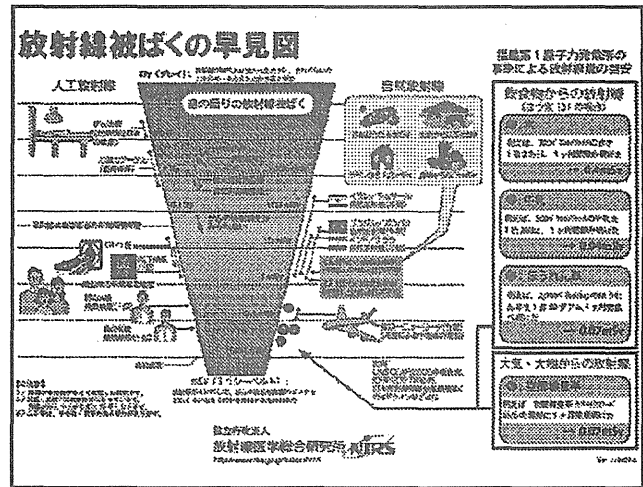
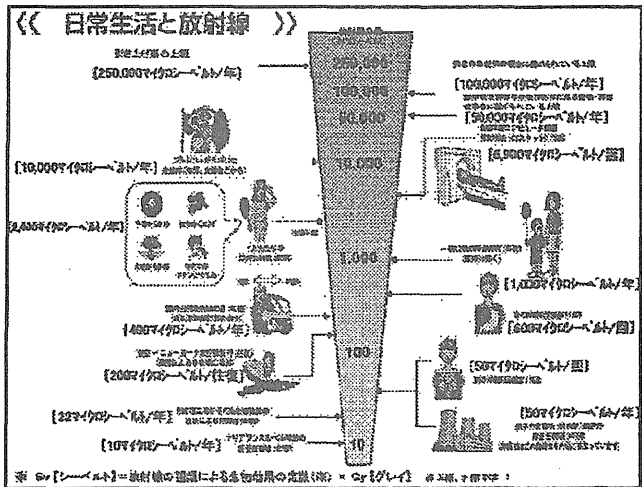
放射能 : Bq ; 1秒間に崩壊した原子核数
 (ラジウム1 gの放射能 = 37 GBq = 1 Ci)
 吸収線量 : Gy (1 Gy = 1 J/kg = 100 rad)
 実効線量 : Sv ; 人体の吸収放射線の影響度
 (α : 1 Sv = 1 Gy \times 20; β, γ : 1 Sv = 1 Gy \times 1;
 n : 1 Sv = 1 Gy \times 5; 1 Sv = 100 rem)
 ^{137}Cs の実効線量係数 (mSv/Bq)
 吸入摂取 : 6.7×10^{-6} , 経口摂取 : 1.3×10^{-5}

放射線による障害

電離作用 : $\alpha > \beta > \gamma$
 物理作用 : $\alpha > n > \beta$

早発性障害 :
 脱毛、皮膚障害
 悪心、嘔吐、全身倦怠

晩発性障害 :
 放射線性白内障、加齢現象
 白血病、悪性リンパ腫、癌



食品の放射能汚染

1945～ 核実験

1963.8.5 部分的核実験禁止条約
(米、英、露) 後に111カ国

1981.4.18 敦賀発電所事故

1986.4.26 チェルノブイリ原発事故
輸入食品中の放射能暫定限度
¹³⁴Cs, ¹³⁷Csの和として370 Bq/kg

1999.9.30 東海村JCO臨界事故
緊急時における食品の放射能測定
マニュアル

2011.3.11 福島第一原発事故
飲食物摂取制限に関する指標

放射性物質に関する緊急とりまとめ 2011.3.29 食品安全委員会

食品中の放射性物質は、本来、可能な限り低減されるべきものであり、特に、妊産婦若しくは妊娠している可能性のある女性、乳児・幼児等に関しては、十分留意されるべきものであると考える。

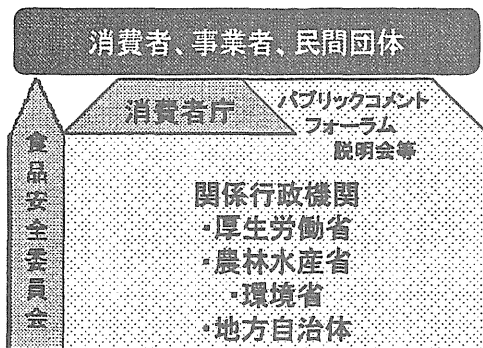
(1) 放射性ヨウ素

放射性ヨウ素について、年間50mSvとする甲状腺等価線量(実効線量として2mSvに相当)は、食品由来の放射線曝露を防ぐ上で相当な安全性を見込んだものと考えられた。

(2) 放射性セシウム

自然環境下においても10mSv程度の曝露が認められている地域が存在すること、10～20mSvまでなら特段の健康への影響は考えられないとの専門委員及び専門参事人の意見があったこと等も踏まえると、ICRPの実効線量として年間10mSvという値について、緊急時にこれに基づきリスク管理を行うことが不適切とまで考える程にも見いだせていない。これらのことから、少なくとも放射性セシウムに關し実効線量として年間5mSvは、食品由来の放射線曝露を防ぐ上でかなり安全圏に立ったものであると考えられた。

食のリスクマネジメント



PDCAサイクルの効率的運用

農薬の毒性とADI設定

毒性試験

- ・急性経口毒性
- ・急性経皮毒性
- ・急性吸入毒性
- ・皮膚刺激性
- ・眼刺激性
- ・皮膚感作性
- ・急性神経毒性
- ・急性遅発性神経毒性
- ・90日間反復経口投与毒性
- ・21日間反復経皮投与毒性
- ・90日間反復吸入毒性
- ・反復経口投与神経毒性
- ・28日間反復投与遅発性神経毒性
- ・1年間反復経口投与毒性
- ・発がん性
- ・繁殖毒性
- ・催奇形性
- ・変異原性

毒性試験結果等（代謝試験、残留試験、環境影響試験等）より無毒性量（NOAEL：No-Observed Adverse Effect Level (mg/kg体重/日)）を求め、安全係数（通常100 (10[種間差] × 10[個人差])）で除して一日摂取許容量（ADI：Acceptable Daily Intake(mg/kg体重/日)、一生に渡って毎日摂取し続けたとしても、危害を及ぼさないと見なせる体重1kg当たりの1日許容摂取量）を定める

放射能汚染された食品の取り扱いについて 暫定規制値 (2011.3.17)

○飲食物摂取制限に関する指標

核種	原子力施設等の防災対策に係る指針における 摂取制限に関する指標値 (Bq/kg)
放射性ヨウ素 (混合核種の代表核種： ¹³¹ I)	飲料水、牛乳・乳製品 注) 300 野菜類 (根菜、辛類を除く。) 2,000 飲料水、牛乳・乳製品 200
放射性セシウム	野菜類、穀類、肉・卵・魚・その他 500 乳幼児用食品、飲料水、牛乳・乳製品 20
ウラン	野菜類、穀類、肉・卵・魚・その他 100 乳幼児用食品、飲料水、牛乳・乳製品 1
プルトニウム及び 超ウラン元素のアルファ核種*	野菜類、穀類、肉・卵・魚・その他 10

注) 100 Bq/kgを超える牛乳・乳製品は、乳幼児調製粉乳及び直接飲用に供する乳に使用しないよう指導すること。

* ²³⁸Pu, ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu, ²⁴²Pu, ²⁴¹Am, ²⁴²Cm, ²⁴³Cm, ²⁴⁴Cm放射能濃度の合計

食品中の放射能測定方法

緊急時における食品の放射能測定マニュアル

(2002.3厚労省、2011.3.17厚労省通知)

1. NaI(Tl)シンチレーションサーベイメータによる放射性ヨウ素の測定法
2. ゲルマニウム半導体検出器を用いたガンマ線スペクトロメトリーによる核種分析法
3. ウラン分析法及びプルトニウムの迅速分析法
4. 放射性ストロンチウム分析法

牛肉中の放射性セシウムスクリーニング法

(2011.7.29厚労省事務連絡)

文部科学省放射能測定法シリーズ

7. ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー
24. 緊急時におけるガンマ線スペクトロメトリーのための試料前処理法