

### 5. 食品化学研究室

本年度は行政依頼検査として「アレルギー物質を含む食品の検査」、「遺伝子組換え食品検査」、「加工食品中の残留農薬実態調査」、「ふぐ毒・貝毒検査」、「カビ毒検査」、「苦情食品検査」を行った。調査研究事業としては「日常食品中の汚染物摂取量調査」、「アレルギー物質を含む食品の検査に関する検討」及び「ビスフェノールA (BPA) に関する研究」を行った。また、上記の他に保健所等試験検査の精度管理調査、外部精度管理調査、保健所職員等の研修、夏休みサイエンススクールを行った。

表1に平成19年度の検査実績を示す。検査総数が368検体、このうち行政検査が82%、研究室独自調査が18%であった。食品種別の検体数の比率は、その他の食品34%、穀豆類21%、菓子類11%、次いで食品以外、野菜類、魚介類、果実類の順であった。今年度は、「カビ毒検査」

において穀豆類23検体、「遺伝子組換え食品検査」で穀豆類45検体、菓子類25検体、その他の食品17検体、「アレルギー物質を含む食品の検査」でその他の食品18検体、菓子類5検体、「加工食品中の残留農薬実態調査」でその他の食品8検体、菓子類8検体、「苦情食品の検査」でその他の食品62検体を検査したことにより、その他の食品、穀豆類、及び菓子類の比率が高くなった。

検査項目の比率では、1検体当たり77~226項目を対象とする農薬類の検査項目が97%と高い比率を占め、次が遺伝子組換え食品検査が0.8%、元素類の検査が0.8%であった。食品種別では、「加工食品中の残留農薬実態調査」と「苦情食品の検査」でその他の食品、嗜好飲料、果実類、菓子類及び野菜類について農薬類の検査を行ったため、これらの食品での比率が高くなった。

表1 検査実績

種別	依頼先及び検体数				検査項目及び項目数									
	合計検体数	行政計画	委託調査	苦情検査	合計項目数	農薬類	PCB・PCQ	ビスフェノールA	元素類	アレルギー物質含有食品	遺伝子組換え食品	ふぐ毒・貝毒	カビ毒	その他
魚介類	19	15	4	—	223	186	1	1	16	6	—	13	—	—
肉類	9	6	2	1	433	411	1	1	10	8	—	—	—	2
乳類	1	—	1	—	198	186	1	1	10	—	—	—	—	—
穀豆類	79	68	10	1	909	783	3	3	30	—	66	—	24	—
野菜類	26	11	2	13	1505	1444	2	2	20	2	18	—	—	17
果実類	19	17	1	1	1766	1745	1	1	10	—	—	—	9	—
菓子類	41	38	3	—	1512	1442	1	1	10	8	50	—	—	—
嗜好飲料	18	16	2	—	2872	2858	1	1	10	2	—	—	—	—
他の食品	124	43	19	62	8991	8892	3	3	30	39	17	—	—	7
食品以外	32	4	24	4	36	—	8	24	1	—	—	—	—	3
総計	368	218	68	82	18445	17947	22	38	147	65	151	13	33	29

## 1) 行政依頼検査

## (1) アレルギー物質を含む食品の検査

平成14年11月6日付け食発第1106001号厚生労働省医薬局食品保健部長通知に基づき16年度から開始した取去検査である。検査対象食品、検体数及び測定するアレルギー物質(特定たんぱく質)の内訳は、そうざい8検体(乳の特定たんぱく質)、パン類8検体(落花生の特定たんぱく質)、魚肉・畜肉練り製品8検体(小麦の特定たんぱく質)、麺類8検体(そばの特定たんぱく質)、菓子類5検体(卵の特定たんぱく質)で、合計37検体について各1項目の特定たんぱく質を検査した。その結果、いずれも表示どおりの結果であった。

## (2) 遺伝子組換え食品検査

ラウンドアップレディー大豆(加工品含む)の定量を48検体、ニューリーフ・Y及びニューリーフ・プラスジャガイモ加工品の定性を16検体、CBH351及びBt10トウモロコシ加工品の定性を32検体、合計96検体実施した。その結果、大豆については、すべての検体は基準値である5%未満であり、ジャガイモ及びトウモロコシの各遺伝子組換え体は、いずれの検査項目もすべて不検出であった。

## (3) 加工食品中の残留農薬実態調査(県衛生指導課委託)

本調査は、食品衛生法に基づく食品の規格基準を定めるために、加工食品における残留農薬の実態を把握することを目的として、厚生労働省委託(平成4年度~)事業として他県の衛生研究所と共同で実施してきたが、14年度で厚生労働省が事業を中止したことから、15年度以降は衛生指導課委託調査の事業形態で実施してきた。18年度以降は農薬等のポジティブリスト制度の導入に伴って加工食品にも基準が設定されたことから、取去検査として実施することとなった。

検体の内訳は、果汁飲料8検体(台湾産2検体、オーストラリア産、ドイツ産、ブラジル産、イタリア産、スペイン産、アメリカ産各1検体)、菓子類8検体(ベルギー産2検体、カナダ産、フランス産、イギリス産、オランダ産、アメリカ産、スウェーデン産各1検体)、パスタ類8検体(イタリア産7検体、トルコ産1検体)、ワイン類8検体(日本産5検体、フランス産、スペイン産、アメリカ産各1検体)、果実缶詰類8検体(中国産5検体、タイ産2検体、インドネシア産1検体)の計40検体である。農薬については有機塩素系農薬、有機リン系農薬、ピレスロイド系農薬、カーバメイト系農薬、有機窒素系農薬等157~168項目について検査した。その結果、パスタ類3検体からピリミホスメチルが0.01ppm、ワイン1検体からイプロジオンが0.02ppm検出されたが、いずれも原材料の小麦やブドウの基準値以内の値であった。

## (4) 貝毒、ふぐ毒検査

県内産生かき4検体について麻痺性貝毒及び下痢性貝毒を、市販のふぐ加工品5検体についてふぐ毒を検査し

た。結果は、すべての検体で毒性は認められなかった。

## (5) カビ毒検査

輸入ナッツ類11検体(アーモンド3検体、カシューナッツ3検体、マカデミアナッツ1検体、ピスタチオナッツ1検体、クルミ2検体、松の実1検体)、輸入乾燥果実類9検体(プルーン4検体、レーズン2検体、いちじく1検体、アンズ2検体)、県内産落花生12検体、合計32検体についてアフラトキシンB1を検査した。結果は、すべての検体で不検出であった。

## (6) 苦情食品の検査

① ジュース缶の外側に水銀様物質が付着しているとの苦情の届出があったため、苦情物質について測定を行った。その結果、苦情物質は水銀であることが確認された。

② 調理実習で作ったカレーを食べた喫食者が具合が悪くなったため、カレー残品及び調理に使用したじゃがいもについてソラニンとチャコニンとを測定した。その結果、カレー残品からソラニンが4.9 $\mu$ g/g、チャコニンが6.0 $\mu$ g/g、皮付きのじゃがいもからソラニンが46.6 $\mu$ g/g、チャコニンが81.0 $\mu$ g/g検出され、ソラニン類による中毒と考えられた。

③ 生切り餅にカビが生成する事例が3件起こったため、包装容器についてピンホール試験を行った結果、2件でピンホールが見られた。

④ 市販しゅうまいを食べた喫食者がアレルギー症状を起こしたため、苦情食品同等品についてアレルギー物質の乳と卵を測定した。その結果、乳及び卵共に陰性(10.0 $\mu$ g/g未満)であった。

⑤ 調理で作ったチヂミとお好み焼きを食べた喫食者が具合が悪くなったため、チヂミとお好み焼きの残品及び調理に使用したニラ様植物と市販のニラについてリコリン(スイセン中に含まれる毒成分)の定性試験(薄層クロマトグラフィーによる分離、ドラーゲンドルフ試薬による発色で検出)を行った。その結果、チヂミ残品とニラ様植物からリコリンが検出され、お好み焼き残品と市販のニラはリコリンは不検出であった。チヂミ残品に入っていたニラ様植物はスイセンの葉と考えられ、リコリンによる中毒と推定された。

⑥ 市販の海藻類加工品を食べた喫食者が油臭かったとの苦情の届出があったため、苦情品の残品について油脂を抽出し、抽出油脂の酸価と過酸化価を測定した。その結果、酸価が1.8、過酸化価が588meq/kgで、「油脂で処理した菓子の製品管理基準の油脂の過酸化価の基準値」の50meq/kgを大きく超えていた。

⑦ 20年1月末に千葉県と兵庫県で中国製冷凍ギョウザによる薬物(有機リン系農薬のメタミドホス)中毒事件が発生した。この事件に関連して、2~3月に保健所から関連の中国製冷凍ギョウザ及びその他の食品についての検査依頼があったため、農薬、その他必要と考えられる検査項目について検査を実施した。

検査品目：「手作り餃子」、「手包みひとくち餃子」、「2種のソースのロールキャベツ」、「にらまんじゅう」等  
 検査検体数：苦情品検査の総計68検体（食品67検体、外装・トレイ1検体）、中国または外国製造されているもの及び中国産または外国産の原料を用いているものが59検体（加工食品57検体、生鮮食品2検体）、日本産及び日本製のものが9検体（加工食品2検体、生鮮食品7検体）

検査項目数：メタミドホス、ジクロロポス等農薬77～86項目（42検体）、メタミドホス、ジクロロポス、ホレート等農薬218～226項目（23検体）、その他苦情対応関連項目として酸価、過酸化物質価、アフラトキシンB1、残留塩素、亜硫酸、亜硝酸、クロロフェノール類等

検査結果：農薬については「手包みひとくち餃子」、「にらまんじゅう」各1検体からクレソキシムメチルが各々0.02ppm、「いちご」1検体からフルバリネートが0.05ppm検出された。その他の農薬は全て不検出であった。「マッシュルーム缶詰」については異臭の原因物質のクロロフェノール類について検査した結果、異臭のあった6検体から0.037～0.061ppmが、対照品の2検体から不検出～0.043ppmが検出された。その他の実施検査項目の結果で問題となるものはなかった。

2) 調査研究

(1) 日常食品中の汚染物摂取量調査（国立医薬品食品衛生研究所と共同研究：昭和58年～）

食品を介して摂取される汚染物（農薬、金属、PCB、有機スズ等）の実態を把握し、人の健康への影響を調査する目的で、マーケットバスケット方式により日常食品中の汚染物質摂取量を調査した。本年度は全国の衛生研究所等9機関で共同で実施した。

調査方法は、国民栄養調査（厚生労働省）に基づき99種類の食品を一般市場より購入し、通常調理を必要とするものは調理し、表2のように13群に分類し、さらに、飲料水を第14群とした。

各群毎に農薬は186項目（有機塩素系農薬、有機リン系農薬、ピレスロイド系農薬、カーバメイト系農薬、トリアゾール系農薬等）、元素類は10項目（水銀、ヒ素、カドミウム、鉛、クロム、セレン、銅、マンガン、亜鉛及びスズ）、ならびにPCBを検査した。

その結果、農薬は有機リン系農薬のダイアジノンが第1群から検出され一日摂取量は3.328μgであった。その他の農薬は全て不検出であった。PCBは例年どおり第10群から検出され、一日摂取量は0.232μgで平成18年度の0.157μgの約1.5倍の値であった。有害元素の水銀、ヒ素、カドミウム、鉛の一日摂取量はそれぞれ7.04μg、37.38μg、4.01μg、22.38μgで、18年度の1.76倍、0.84倍、0.22倍、1.18倍で、一日許容摂取量ADIの1/5、1/67、1/37、1/16であった。その他の元素のクロム、セレン、銅、マンガン及び亜鉛の一日摂取量はそれぞれ58.74μg、35.45μg、1296μg、3428μg、12207μgで、18年度の1.49倍、0.75倍、0.72倍、0.98倍、1.19倍であった。今年度初めて測定したスズの一日摂取量は64.9μgであった。

表2 食品群毎の分別

食品群	食品類	食品群	食品類
第I群	米・加工品	第VIII群	その他の野菜・茸類・海草類
第II群	穀類・種実類・芋類	第IX群	調味嗜好飲料類
第III群	砂糖・菓子類	第X群	魚介類
第IV群	油脂類	第XI群	肉・卵類
第V群	豆類	第XII群	乳類
第VI群	果実類	第XIII群	加工食品・その他の食品
第VII群	緑黄色野菜	第XIV群	飲料水

(2) アレルギー物質を含む食品の検査に関する検討

① ネステッドPCR法による特定原材料（小麦）の検出

食品中の特定原材料(小麦)を検出するためにネステッドPCR法を開発した。加圧加熱食品ではDNAが低分子化し、検出できないことが多い。そこで、加工食品における小麦DNAの検出限界バンド長を検討したところ、加圧加熱加工食品に適用するためにはプライマー対はおおよそ100bp以下で設定することが必要と考えられた。加圧加熱食品での検出感度を向上させるため、ネステッドPCR用プライマー対を設計した。PCR反応試薬を変更して1回目のPCRを実施し、その反応液を用いて2

回目のPCRを実施したところ、通知法では7試料中4試料のみ検出できたが、ネステッドPCR法ではすべての試料で検出可能であった。ネステッドPCR法は、高度に低分子化した加圧加熱食品のDNAが検出可能であったことから、レトルト食品やハイレトルト食品を含む加工食品において有効な検査法と考えられる。

② 特定原材料に準ずる8品目の定性PCR法による検出

特定原材料に準じる20品目についてはこれまでのところ検査法が十分確立されていない。そこで、特定原材料に準じる20品目のうち、植物に属するオレンジ、キウイフルーツ、くるみ、大豆、もも、やまいも、りんご、パ

ナナの8品目について定性PCR法による検出を試みた。

穀類およびナッツ類については概ね良好にDNAが抽出されたが、果物類では凍結乾燥処理で若干改善されたものの、抽出DNA溶液の濃度が鋳型として使用する20ng/ $\mu$ L以下のものがあり、十分な収量は得られなかった。また、一部の試料においては吸光度比が原則的基準の範囲内とならず、収量および純度の両面で抽出法の検討が必要と考えられた。植物検出用プライマー対を用いたPCRの結果、検討したすべての試料において植物検出バンドが確認され、抽出DNA溶液のPCR鋳型としての妥当性が確認された。

作成した検出用プライマー対の増幅確認を行ったところ、8品目すべてにおいて最低1プライマー対以上で増幅が確認された。増幅可能であったプライマー対から、増幅量、非特異バンドの有無などを考慮し、8品目に対応する検出用プライマー対を選択した。

抽出DNA溶液を用いて、特異性の確認を行った。キウイフルーツ、くるみ、大豆、やまいものプライマー対については増幅量および特異性ともに概ね良好な結果であったが、オレンジについてはグレープフルーツ、ももについてはあんず、りんごについては梨、バナナについてはりんごに交差反応性を示した。オレンジとグレープフルーツはともにミカン目ミカン科であるため、交差反応性を示したものと推察される。もも、りんご、バナナについては、果物や野菜の主要な共通アレルゲンであるプロフィリンの遺伝子からプライマー対を設計したため、交差反応性を示したものと推測される。オレンジ、もも、りんご、バナナのプライマー対を再検討するとともに近縁種のDNAを抽出し、特異性および感度の検討が今後必要と考えられた。

### (3) ビスフェノールA (BPA) に関する研究

#### ① 缶詰から食品疑似溶液へのBPA溶出について

経口におけるビスフェノールA (以下BPAという) の摂取量を把握するために、包装容器食品中のBPA含有量調査結果を以前に報告したが、その中で、缶詰食品が最大842.3ng/gという高い値を示した。そこで、千葉県内産の缶詰におけるBPA含有量を調査したところ22試料において0.0~36.1ng/gと低い値であった。その中で最高値を示した缶容器製造社の缶を用い、食品疑似溶液によるBPA溶出試験を行った。食品疑似溶液は水、0.4%酢酸水溶液、2%エタノール水溶液、2%塩化ナトリウム水溶液、2%ぶどう糖水溶液、コーン油、10%グリシン水溶液及び0.4%酢酸水溶液・2%塩化ナトリウム水溶液・コーン油等量混液の8種類であった。各食品疑似溶液を缶容器に詰込み、脱気・巻締後、110°C80分、114°C90分及び120°C80分の3法で加熱殺菌して冷却し、3週間冷暗所に保管した後、開缶して試料液とした。試験液からのBPAの抽出精製は、当研究所で食品中のBPA分析のために考案した方法を用い、LC/MSでBPAを測定した。コーン油では6.84~15.30ng/gと低値であったが、

水では55.02~75.03ng/g、2%エタノール水溶液では58.13~69.62ng/g、2%ぶどう糖水溶液では50.23~63.84ng/g、2%塩化ナトリウム水溶液では43.69~59.63ng/gと水系食品疑似溶液が高い値を示した。使用した缶の内面をIRで測定したところBPA型エポキシ樹脂に類似したスペクトルが検出されたので、樹脂中に残存しているBPAが試験液に溶出したものと推定された。

#### ② ビスフェノールAの摂取量調査

19年度も18年度に引き続きプロジェクト研究「食品由来の内分泌攪乱化学物質(環境ホルモン)の健康リスク評価に関する研究」の一環としてビスフェノールAの摂取量調査を行った。マーケットバスケット方式による日常食品中の汚染物質摂取量調査の試料を用い、LC/MSで分析を行った。試料からのBPAの抽出は、当研究所で食品中のBPA分析のために考案した方法を用いた。BPAは1~14群のいずれの群においても不検出であった。

#### ③ 透析患者の血漿中におけるBPAの測定条件の検討

透析患者については、透析機器から溶出されるBPAの患者の病態に及ぼす影響が懸念されており、正確な血液中の値の把握が要求されている。一方、生体試料中のBPAの値については研究者間で差がみられ、その原因について測定法の違いが指摘されている。そこで、透析患者の血漿中のBPAを一般的に用いられている3方法(LC/ECD、LC/MS、ELISA)で測定し、値の比較を行った。試料は各種透析器を使用している21名の透析前後の血漿、延べ68検体ならびに各種透析器の内部液等の液体19検体を用いた。検体中のBPAは、Oasis-HLBに負荷し、酢酸エチルで溶出し、窒素気流下で乾固後10%メタノールに溶解させ、3方法で測定した。各方法の検出下限値は、LC/MS、LC/ECD法が0.1ng/ml、ELISA法が0.05ng/mlであった。血漿中のBPA値は、LC/ECD法で0~10.1ng/ml、LC/MS法で0~5.1ng/ml、ELISA法で0~15.5ng/mlであった。3方法間の単相関係数は、LC/ECD:LC/MSが0.373 ( $p<0.01$ )、LC/ECD:ELISAが0.387 ( $p<0.01$ )、LC/MS:ELISAが0.904 ( $p<0.01$ )であった。液体検体について、BPA値は、LC/ECD法で0~0.8ng/ml、LC/MS法で0~0.8ng/ml、ELISA法で0~3.1ng/mlであった。3法間の単相関係数は、LC/ECD:LC/MSが0.928 ( $p<0.01$ )、LC/ECD:ELISAが0.451 ( $p<0.05$ )、LC/MS:ELISAが0.322 ( $p<0.05$ )であった。以上の結果から、液体検体にはLC/ECD法およびLC/MS法が、血漿にはLC/MS法、ELISA法が適切であると考えられた。とくに、LC/ECD法を用いたBPA測定においては、一部の患者血漿中に健康人には認められない薬剤の酸化代謝物質と思われる妨害が見られたので注意を要する。また、BPA標準液の感度が使用する溶媒濃度等によって異なることも、測定値に差異を生ずる原因になることが判明した。

#### 3) その他の事業

(1) 保健所等試験検査の精度管理調査

19年度はパラオキシ安息香酸エステル類6項目のうちの何れか4項目について定性、定量した結果について精度管理調査を行った。

検査試料は、フレンチドレッシングとしょうゆの混合物にパラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸エチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸ブチルを各々0.100g/kgとなるように添加用標準液を加え、精製水で一定量とし、十分に混合して作成した(1月8日)。また、標準液を添加していない同組成の添加回収用ブランク試料も同時に作成した。試料およびブランク試料は1月18日に7参加機関(食品化学研究室を含む)に配布し、報告書提出締め切り日は2月15日とした。結果説明会は2月28日に実施した。

精度管理の結果は以下のとおりであった。①添加された4種のパラオキシ安息香酸エステル類は全ての機関で正確に定性されていた。②報告された7機関の検査値を集計した。パラオキシ安息香酸メチルは平均回収率：93.3% (88.2~97.5%)、変動係数：0.41~4.17%、パラオキシ安息香酸エチルは平均回収率：91.3% (83.6~96.5%)、変動係数：0.52~5.27%、パラオキシ安息香酸プロピルは平均回収率：85.8% (79.0~93.5%)、変動係数：0.64~6.55%、パラオキシ安息香酸ブチルは平均回収率：78.1% (70.7~87.7%)、変動係数：0.80~7.65%であった。18年度のパラオキシ安息香酸メチル、パラオキシ安息香酸プロピル、パラオキシ安息香酸イソブチルの平均回収率は各々94.0%、84.3%、79.1%であったが、19年度の精度管理においても概ね同様な結果であった。③ブランク試料へのパラオキシ安息香酸エステル類の添加回収試験結果は0.200g/kg添加でパラオキシ安息香酸メチルは平均回収率：95.3% (92.0~101.5%)、パラオキシ安息香酸エチルは平均回収率：92.7% (88.7~98.0%)、パラオキシ安息香酸イソプロピルは平均回収率：89.9% (84.1~96.0%)、パラオキシ安息香酸プロピルは平均回収率：87.8% (82.4~95.0%)、パラオキシ安息香酸イソブチルは平均回収率：80.9% (74.3~91.5%)、パラオキシ安息香酸ブチルは平均回収率：79.6% (73.8~91.0%)であった。0.020g/kg添加でパラオキシ安息香酸メチルは平均回収率：95.6% (91.0~104.5%)、パラオキシ安息香酸エチルは平均回収率：93.6% (88.5~97.5%)、パラオキシ安息香酸イソプロピルは平均回収率：90.1% (83.5~96.5%)、パラオキシ安息香酸プロピルは平均回収率：88.0% (82.5~94.5%)、パラオキシ安息香酸イソブチルは平均回収率：80.8% (75.0~90.0%)、パラオキシ安息香酸ブチルは平均回収率：79.1% (71.5~89.0%)であった。添加濃度による回収率の差はほとんどなかった。また、ブランク試料での添加回収率と②の添加試料の回収率は概ね類似していた。

精度管理は日々の検査の信頼性の確保に寄与していることから、今後も精度管理を継続し、検査における知識

や経験を情報として共有し、県内の食品検査機関全体のレベルを向上させていくことが必要であると思われる。

(2) 外部精度管理調査

外部精度管理としては財団法人食品薬品安全センターが実施している「平成19年度食品衛生外部精度管理調査」に参加し、理化学調査のうち食品添加物検査I(着色料の定性：酸性タール色素、許可色素)、食品添加物検査II(安息香酸及びパラオキシ安息香酸ブチルの定量)、残留農薬検査(クロルピリホス及びフェニトロチオンの定量)、残留動物用医薬品検査(フルベンダゾールの定量)を実施し、結果を報告した。評価はいずれの調査項目も「良好」との報告を受けた。

また、国立医薬品食品衛生研究所が主催した遺伝子組換え食品検査の外部精度管理調査及び食品中のメチル水銀のバリデーション試験、ならびに森永生化学研究所が主催したアレルギー物質の検査キット(小麦及び落花生の測定キット)のバリデーション試験に参加、実施し、結果を主催者へ報告した。