

【資料】食品中のアレルゲン及び有害物質等の検査結果

小池有理子 大島裕之 丹羽祥一 小淵和通 山田昌彦 見城信子¹ 関慎太朗

はじめに

群馬県では県内に流通する食品の安全性を確保するため、「群馬県食品衛生監視指導計画」に基づき検査を実施している。当センターにおいては、食品中のアレルゲン検査、有害物質等の検査として清涼飲料水中の重金属検査、りんご果汁中のカビ毒検査及び生あん中のシアニ化合物検査、牛の筋肉及び鱒の残留動物用医薬品等の検査、流通食品中の放射性物質検査を実施してきた。

本稿では、令和2年度及び3年度の食品中のアレルゲン検査結果、平成30年度から令和3年度の食品中の有害物質等の検査結果について報告する。

検査方法

1 アレルゲン検査

(1) 試料及び検査項目

県内の製造所又は販売所から収去された食品を対象とした。検査項目は特定原材料の「小麦」及び「そば」とした。

(2) 装置

DNA増幅装置はタカラバイオ社製 TaKaRa PCR Thermal Cycler Dice TP-650 を用いた。マイクロプレートリーダーは TECAN 社製 sunrise REMOTE を用いた。

(3) 検査方法

検査は、「食品表示基準について 別添 アレルゲンを含む食品の検査方法¹⁾」に準じて実施した。

1) スクリーニング検査

スクリーニング検査に用いる定量検査キットは日本ハム社製 FASTKIT エライザ II Ver. III シリーズ及び森永生科学研究所社製モリナガ FASPEK エライザ II を使用し、両方もしくはいずれか一方の定量検査キットで 10 µg/g 以上の

検出があったものを「陽性」とし、両方の定量検査キットで 10 µg/g 未満のものを「陰性」とした。

2) 確認検査

確認検査は、スクリーニング検査結果が陽性だった検体に対して PCR 法で実施した。植物 DNA 検出用プライマー対を用いた PCR 法で植物 DNA が検出され、かつ、そば検出用プライマー対を用いた PCR 法でそば DNA が検出されたものを「陽性」とした。DNA の抽出精製は QIAGEN 社製 DNeasy Plant Mini Kit を、PCR プライマーはオリエンタル酵母工業社製アレルゲンチェッカー (R)「そば」/食品中アレルゲン検出用 PCR プライマーキットを用いた。

2 重金属検査

(1) 試料及び検査項目

ミネラルウォーター類を除く清涼飲料水を対象とした。検査項目はヒ素及び鉛とし、試料の容器包装が金属缶の場合はスズを追加した。

(2) 装置

マイクロウェーブ試料前処理装置はマイルストーンゼネラル社製 ETHOS UP を、ICP 発光分光分析装置 (以下「ICP-OES」という。)は ThermoFisher SCIENTIFIC 社製 iCAP7400Duo を、水素化物発生装置は ThermoFisher SCIENTIFIC 社製 HYD-100 を用いた。

(3) 検査方法

試料 2 g に硝酸 6 mL、過酸化水素 1 mL、塩酸 0.5 mL を添加し、マイクロウェーブ試料前処理装置で分解した (第 1 段階)。分解容器内の温度が 40°C 以下になるまで放冷し、分解容器を開放した後、再度マイクロウェーブ試料前処理装置で分解した (第 2 段階)。マイクロウェーブ試料前処理装置の分解プログラムを表 1 に示した。分解終了後、1 mol/L 塩酸で正確に 25 mL にして鉛・スズ用試験液とした。鉛・スズ用試験液を 4 mL 分取し 1 mol/L 塩酸で正確に 25 mL としたものをヒ素用試験液とした。鉛・スズ用試験液は ICP-OES で測定を行った。このとき

1 現 食品・生活衛生課

表1 マイクロウェーブ試料前処理装置の分解プログラム

	時間 (min)	出力 (W)	温度* (°C)
第1段階			
1	2	1,800	70
2	1	0	50
3	30	1,800	180
4	10	1,800	180
第2段階			
1	20	1,800	160
2	20	1,800	210
3	10	1,800	210

*分解容器内温度

内標準としてイットリウム溶液を同時に導入、測定し、鉛・スズの試験溶液中濃度を求めた。測定波長は、鉛 220.353 nm、スズ 189.989 nm、イットリウム 371.030 nm とした。鉛の検出下限値は 0.4 µg/g、スズの定量下限値は 50.0 µg/g とした。

ヒ素用試験液、塩酸 (1+1)、10 g/L 水素化ホウ素ナトリウム -5 g/L 水酸化ナトリウム、400 g/L ヨウ化カリウムを、ICP-OES に接続した水素化物発生装置に導入した。ヒ素を水素化物 (AsH₃) として ICP-OES で測定し、試験溶液中濃度を求めた。ヒ素の測定波長は 189.042 nm とし、検出限界値は 0.2 µg/g とした。

3 カビ毒(パツリン)検査

(1) 試料及び検査項目

県産のりんご果汁を対象とした。検査項目はパツリンとした。

(2) 装置及び測定条件

紫外分光光度検出器付き高速液体クロマトグラフは Agilent 社製 1260Infinity を用いた。流速は 1.0 mL/min とし、波長 276 nm 及び 290 nm で測定した。分析カラムは東ソー社製 TSKgel ODS-80Ts QA 4.6 mm×250 mm を用いた。

(3) 検査方法

検査は、「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係わる試験法について²⁾」に準じて実施した。

表2 動物用医薬品等の検査項目

2-アセチルアミノ-5-ニトロチアゾール	スルファセタミド	ナリジクス酸
エトバペート	スルファチアゾール	ニトロキシニル
エリスロマイシン	スルファドキシム	ノルフロキサシン ^{*2}
オキソリニック酸	スルファニトラン	ピランテル
オフロキサシン	スルファピリジン	ピリメタミン
オルビフロキサシン	スルファベンズアミド ^{*2}	フルメキン ^{*2}
オルメトプリム	スルファメトキサゾール	ファムフル ^{*1}
キシラジン	スルファメトキシピリダジン ^{*2}	ブレドニプロン ^{*2}
ケトプロフェン	スルファメラジン	フェノプロカルブ ^{*1}
サラフロキサシン	スルファモノメトキシ	フルメキン ^{*1}
ジフロキサシン ^{*1}	スルフィソゾール	プロマシル
ジアベリジン ^{*2}	タイロシン ^{*2}	ベンゾカイン ^{*2}
スルファエトキシピリダジン	ダノフロキサシン ^{*1}	マルボフロキサシン ^{*2}
スルファキノキサリン	デキサメタゾン ^{*2}	メロキシカム
スルファクロルピリダジン	トリクロロン ^{*1}	リンコマイシン
ジアベリジン ^{*2}	トリベレナミン	レバミゾール
スルファジメトキシ	トリメトプリム ^{*2}	

*1: 牛の筋肉を対象とした検査でのみ測定した項目

*2: 鱒を対象とした検査でのみ測定した項目

4 シアン化合物検査

(1) 試料及び検査項目

県産の生あんを対象とした。検査項目はシアン化合物とした。

(2) 検査方法

検査は「食品・添加物等の規格基準³⁾」に準じて実施した。

5 残留動物用医薬品等検査

(1) 試料及び検査項目

県産及び輸入の牛の筋肉、県産の鱒を対象とした。牛の筋肉は可能な限り脂肪層を除去して供試した。

検査は、「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⁴⁾」にしたがって食品毎に事前に行った妥当性評価試験の結果を反映して実施し、妥当性評価試験結果及び検査に併行する添加回収試験結果がいずれも適合した項目を検査結果が判明した項目（以下「結果判明項目」という。）とした。牛の筋肉及び鱒の妥当性評価試験に適合した検査項目を表2に示した。

(2) 装置

高速液体クロマトグラフ質量分析装置（以下「LC-MS/MS」という。）は Waters 社製 UPLC/Quattro Premier XE を用いた。分析カラムは Waters 社製 ACQUITY UPLC HSS T3 1.8 µm、2.1 mm×100 mm を、ガードカラムは Waters 社製 Vanguard HSS T3 2.1 mm×5 mm を用いた。

(3) 検査方法

検査は「HPLC による動物用医薬品等の一斉

分析法 I」を一部変更して実施した^{5, 6)}。

6 放射性物質検査

(1) 試料及び検査項目

県内の製造所又は販売所から収去された食品を対象とした。検査項目は放射性セシウムの 2 核種 (Cs-134 及び Cs-137) とした。

(2) 装置

ゲルマニウム半導体検出器付ガンマ線スペクトロメータはセイコー・イージーアンドジー社製 GEM-25-70-S/MCA7 を用いた。

(3) 検査方法

検査は、「食品中の放射性セシウム検査法⁷⁾」に準じて実施した。検出値は Cs-134 と Cs-137 の合計値とした。

結果と考察

1 アレルゲン検査

令和 2 年度及び 3 年度のアレルゲン検査の結果を表 3 に示した。特定原材料の「小麦」および「そば」を対象とし、それぞれ 40 検体、73 検体の検査を実施した。その結果、令和 2 年度の「そば」を対象とした検査において、うどん 2 検体がスクリーニング検査で陽性となった。スクリーニング検査陽性となった検体の詳細及び確認検査の結果を表 4 に示した。確認検査においても、この 2 検体から植物 DNA 及びそば DNA が検出され、検査結果は陽性であった。

表 3 アレルゲン検査の結果

検査項目	検体数	表示			スクリーニング検査結果		
		アレルゲン	注意喚起	無	陽性	陰性	
令和2年度	小麦	40	0	6	34	0	40
	そば	40	0	24	16	2	38
令和3年度	そば	33	0	19	14	0	33

表 4 スクリーニング検査陽性となった検体の詳細及び確認検査の結果

検体	スクリーニング検査 (ELISA法)		確認検査 (PCR法)		判定
	キット I ^{*1} (µg/g)	キット II ^{*2} (µg/g)	植物DNA 検出バンド	そば 検出バンド	
1 うどん	>20	>20	+	+	陽性
2 うどん	18	12	+	+	陽性

*1: 日本ハム社製FASTKITエライザⅡ Ver.Ⅲシリーズ

*2: 森生科学研究所社製モリナガFASPEKエライザⅡ

陽性となった 2 検体のうち、検体 1 には注意喚起表示があったが、検体 2 には表示がなかった。これら 2 検体は、同一の製造業者による製品であった。

確認試験の結果を受けて、所管の保健福祉事務所が製造所の調査を行った。この製造所ではうどん及びそばの製造を行っており、これらの一部共通の生産ラインで製造していた。これは、うどんにそば粉が混入してしまう恐れのある構造であった。当該製品は製造者及び販売者によって自主回収・自主廃棄され、製造者及び販売者に対して適正表示の指導が行われた。

2 重金属検査

平成 30 年度から令和 3 年度の清涼飲料水中の重金属検査において合計 150 検体の検査を実施し、ヒ素、鉛の検出下限値、スズの定量下限値を超える検出はなかった。全 150 検体のうち 52 検体の容器包装が金属缶によるものであった。また、全 150 検体のうち 95 検体が輸入品であり、その 4 割以上の輸入元がタイであった。次いで、スペイン、ブラジル、アメリカ、フィリピンの順に多かった。

検査はマイクロウェーブ試料前処理装置を用いて試料液調製を行い、ICP-OES で分析する検査方法で行った^{8, 9)}。この検査方法は、厚生労働省から示されているガイドライン^{10, 11)}にしたがって事前に妥当性の確認を行っているが、マイクロウェーブ試料前処理装置による分解過程において、一部の試料では分解容器内の温度上昇が遅延し分解プログラムが停止してしまう事例があった。添加する酸の組成や分解プログラムの検討が必要であると考えられた。

3 カビ毒(パツリン)検査

平成 30 年度から令和 3 年度のりんご果汁中のパツリン検査において、合計 21 検体の検査を実施し、定量下限値 0.01 µg/g を超える検出はなかった。令和元年度の検査では、定量下限値以下で痕跡レベルのパツリンのピークが認められた。平成 30 年度の検査では、測定波長 276 nm においてパツリンと認識されるピークが定量下限値を超えて検体から検出された (図 1)。しかし、同時に測定している波長 290 nm では

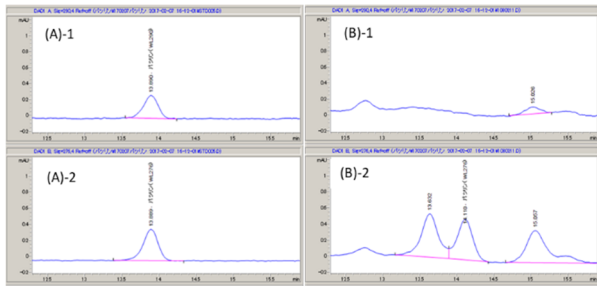


図1 夾雑ピークが確認されたクロマトグラム
 (A) -1 パツリン標準液 0.05 g/mL (290 nm)
 (A) -2 パツリン標準液 0.05 g/mL (276 nm)
 (B) -1 りんご果汁 (290 nm)
 (B) -2 りんご果汁 (276 nm)

ピークが検出されなかったことから、波長 276 nm のピークは試料由来の夾雑物であると考え、波長 290 nm の測定結果を採用した。HPLC による測定では、パツリンのリテンションタイム近傍に試料由来の糖分等の夾雑ピークが検出されることがある¹²⁾。検出ピークがパツリンかどうかの判断が困難な場合は、LC-MS/MS を用いた確認試験を実施する必要があると考えられた。

4 シアン化合物検査

平成 30 年度から令和 3 年度の生あん中のシアン化合物検査において、合計 14 検体の検査を実施し、当該化合物の検出はなかった。豆類及び生あん中のシアン化合物は不検出であることが厚生省告示 370 号に定められている。厚生省告示 370 号に規定される生あんの製造基準を遵守することで、原材料の豆類に含有するシアン化合物は除去される。今回の検査結果から、製餡所における生あんの製造方法は適切であったことが示唆された。

5 残留動物用医薬品等検査

平成 30 年度から令和 3 年度の残留動物用医薬品等検査の結果を表 5 に示した。平成 30 年度から令和 3 年度において、牛の筋肉 42 検体、鱒 18 検体、合計 60 検体について検査を実施し、結果判明延べ項目数の合計は 2,124 項目であった。定量下限値を超える検出はなく、食品衛生法で定める規格基準に違反するものもなかった。このことから、当該動物用医薬品等が適正に使

表 5 残留動物用医薬品等検査の結果

	検体数	結果判明 項目数	結果判明 延べ項目数	検出 項目数	
平成30年度	県産牛肉	6	32	192	0
	輸入牛肉	6	33	198	0
	鱒	6	43	258	0
令和元年度	県産牛肉	6	34	204	0
	輸入牛肉	6	33	198	0
	鱒	6	42	252	0
令和2年度	県産牛肉	6	35	210	0
	輸入牛肉	6	24	144	0
	鱒	6	43	258	0
令和3年度	県産牛肉	6	35	210	0

用されていたことが示唆された。

令和 3 年 9 月に「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について⁵⁾」が一部改正され、「HPLC による動物用医薬品等の一斉分析法 I」が廃止、「LC/MS による動物用医薬品等の一斉試験法 I¹³⁾」が追加となった。当センターの検査は「HPLC による動物用医薬品等の一斉分析法 I」に基づき実施してきたこと及び残留動物用医薬品等の検査で使用してきた LC-MS/MS の更新を行ったことから、検査方法を刷新する必要がある。今後、新たな通知に基づく検査方法を導入し、その検査方法の妥当性の確認を順次行っていく予定である。

6 放射性物質検査

平成 30 年度から令和 3 年度の食品中の放射性物質検査の結果を表 6 に示した。平成 30 年度から令和 3 年度において、合計 232 検体について検査を実施し、このうち 6 検体から検出限界値を超える検出があったが、いずれの検出も規格基準に違反するものではなかった。検出のあった検体は、牛乳のほか、干し芋や梅干しのように製造過程で試料が濃縮される製品に多かった。

平成 23 年 3 月の東日本大震災に伴い発生した東京電力福島第一原子力発電所の事故から 10 年以上が経過し、食品からの放射性セシウムの検出数は減少傾向にある^{14)、15)}。当センターの検査結果においても、同様の傾向を確認することができた。

表 6 食品群別の放射性物質検査の結果

	平成30年度			令和元年度		令和2年度		令和3年度	
	基準値	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数
飲料水	10	0	0	0	0	0	0	0	0
牛乳	50	6	1	4	1	2	0	0	0
乳児用食品	50	0	0	0	0	0	0	0	0
一般食品	100								
肉・卵類およびその加工品		4	0	0	0	2	0	0	0
野菜・果物類およびその加工品		32	1	16	2	20	1	13	0
魚介類および魚介加工品		1	0	0	0	0	0	0	0
菓子類		7	0	3	0	4	0	1	0
穀類およびその加工品		11	0	34	0	19	0	13	0
乳製品		2	0	2	0	9	0	2	0
清涼飲料水		7	0	4	0	2	0	1	0
その他の食品		8	0	3	0	0	0	0	0
合計		78	2	66	3	58	1	30	0

まとめ

令和2年度及び3年度に実施した食品中のアレルゲン検査、平成30年度から令和3年度に実施した食品中の有害物質等検査について、その検査結果を取りまとめた。有害物質等検査においては食品衛生法上の規格基準違反となる事例はなかったものの、令和2年度のアレルゲン検査において、食品表示法の違反となる事例があった。食物アレルギーによる健康被害はごく微量のアレルゲン摂取によって惹起されるため、検査結果及び製造記録から表示違反が判明した場合には、迅速に対応することが求められる。

当センターでは、アレルゲン検査、有害物質等検査を継続して実施することで、今後も食品の安全確保に寄与していきたい。

謝辞

放射性物質測定にあたり、ゲルマニウム半導体検出器付ガンマ線スペクトロメータの使用に便宜を図っていただきました群馬県衛生環境研究所の方々に、心より御礼申し上げます。

文献

- 1) 消費者庁次長「食品表示基準について 別添 アレルゲンを含む食品の検査方法」平成27年3月30日、消食表第139。
- 2) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「清涼飲料水等の規格基準の一部改正に係わる試

験法について」平成26年12月22日付、食安発1222第4号。

- 3) 厚生省「食品・添加物等の規格基準」昭和34年12月28日、告示370号。
- 4) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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の一部改正について」平成22年12月24日、食安発1224第1号。
- 5) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」平成17年1月24日、食安発第0124001号。
- 6) 小池真悠理、河田康克、須藤律子：牛の筋肉中の動物用医薬品一斉試験法の妥当性評価、群馬県食品安全検査センター業務報告、7、19-24、2018。
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「食品中の放射性セシウム検査法」平成24年3月15日、食安発0315第4号。
- 8) 伴埜行則、筒井達也、橋本貴弘、出口夫美子、米田昌裕、伴創一郎、川勝剛志、稲田眞之助、永井博昭：マイクロウェーブ分解装置を用いた食品中の重金属分析、京都市衛生公害研究所年報、70、127-131、2004。
- 9) 公益社団法人日本食品衛生協会：食品衛生検査指針 理化学編、520-544、公益社団法人日本食品衛生協会、東京、2015。
- 10) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「食品中の有害物質等に関する分析法の妥当性確

認ガイドラインについて」平成 26 年 12 月 22 日、食安発 1222 第 7 号.

- 11) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長「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について」平成 20 年 9 月 26 日、食安発第 0926001 号.
- 12) 甲斐茂美、赤星 猛、脇ますみ、藤巻照久：高速液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析法を用いたリンゴ果汁中のパツリンの分析、神奈川県衛生研究所報告、**40**、21-23、2010.
- 13) 厚生労働省大臣官房 生活衛生・食品安全審議官「「食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について」の一部改正について」令和 3 年 9 月 6 日、生食発 0906 第 1 号.
- 14) 大野祐美、飯田憲司、下井俊子、平山いずみ、高梨麻由、鈴木綾菜、長谷川恵美、岡優香、志良堂裕子、濱田文香、松沢聡美、新藤哲也：食品中の放射性物質の検査結果（令和 2 年度）、東京都健康安全研究センター研究年報、**72**、199-203、2021.
- 15) 農林水産省：農産物に含まれる放射性セシウム濃度の検査結果、https://www.maff.go.jp/j/kanbo/joho/saigai/s_c_hosa/index.html（参照 2023 年 3 月 8 日）.