

# 【資料】令和4年度食品中の有害物質等の検査結果

大島裕之 小池有理子<sup>1</sup> 丹羽祥一 加藤由訓 山田昌彦 関慎太郎

## 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ン化合物検査、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4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 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 に水 0.5 mL、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℃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。ヒ素用試験液は ICP-OES

で測定を行った。このとき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 (AsH<sub>3</sub>) 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。

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

### 2 カビ毒(パツリン)検査

#### (1) 試料及び検査項目

	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

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 II 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<sup>1)</sup>」に準じて実施した。

正に係わる試験法について<sup>1)</sup>」に準じて実施した。

### 3 シアン化合物検査

#### (1) 試料及び検査項目

県内で製造された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<sup>2)</sup>」に準じて実施した。

### 4 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<sup>3)</sup>」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。

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
エトパベート	スルファチアゾール	ニトロキシニル
エリスロマイシン	スルファドキシニ	ノルフロキサシン <sup>*2</sup>
オキシソニック酸	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
オルビフロキサシン	スルファベンズアミド <sup>*2</sup>	フルメキン <sup>*2</sup>
オルメトプリム	スルファメトキサゾール	ファムフル <sup>*1</sup>
キシラジン	スルファメトキシピリダジン <sup>*2</sup>	ブドニソロン <sup>*2</sup>
ケトプロフェン	スルファメラジン	フェノバルブ <sup>*1</sup>
サラフロキサシン	スルファモノメトキシ	フルメキン <sup>*1</sup>
ジフロキサシン <sup>*1</sup>	スルフィソゾール	プロマシル
ジアベリジン <sup>*2</sup>	タイロシン <sup>*2</sup>	ベンゾカイン <sup>*2</sup>
スルファエトキシピリダジン	ダノフロキサシン <sup>*1</sup>	マルボフロキサシン <sup>*2</sup>
スルファキノキサリン	デキサメタゾン <sup>*2</sup>	メロキシカム
スルファクロルピリダジン	トリクロルホン <sup>*1</sup>	リンコマイシン
ジアベリジン <sup>*2</sup>	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 <sup>*2</sup>	

\*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

#### (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<sup>4, 5)</sup>。

### 5 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<sup>6)</sup>」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 重金属検査

令和4年度の清涼飲料水中の重金属検査において合計 50 検体の検査を実施し、スズの定量下限値を超えた検体が1検体あったが、基準値以下であった。ヒ素、鉛の検出下限値を超える検出はなかった。全 50 検体のうち 17 検体の容器包装が金属缶によるものであった。また、全 50 検体のうち 24 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。その他の輸入元は、フィリピン、ベトナム、台湾、スペイン、ペルー、トルコ、アメリカであった。

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<sup>7, 8)</sup>。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<sup>9, 10)</sup>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。

## 2 カビ毒(パツリン)検査

令和4年度のりんご果汁中のパツリン検査において、合計5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。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。しかし、同時に測定している波長 290 nm では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<sup>11)</sup>。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。

## 3 シアン化合物検査

令和4年度の生あん中のシアン化合物検査において、合計5検体の検査を実施し、当該化合物の検出はなかった。生あん中のシアン化合物が不検出であることは、厚生省告示370号に定められており、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。

## 4 残留動物用医薬品等検査

令和4年度の残留動物用医薬品等検査の結果を表3に示した。牛の筋肉12検体、鱒6検体、合計18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624項目であった。定量下限値を超える検出は鱒の1検体で1項目あったが、食品衛生法で定める規格基準に違反するものはなかった。このことから、当該動物用医薬品等が適正に使用されていたことが示唆された。

表3 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
県産牛肉	6	32	192	0
輸入牛肉	6	32	192	0
鱒	6	40	240	1
合計	18	104	624	1

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<sup>4)</sup>」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I<sup>12)</sup>」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、令和4年度から5年度にかけて、検査方法を刷新するため、妥当性の確認を行う予定となっている。

## 5 放射性物質検査

令和4年度の食品中の放射性物質検査の結果を表4に示した。合計24検体について検査を実施し、検出下限を超える検出は無かった。

表4 食品区分別の放射性物質検査の結果

	基準値(Bq/kg)	検体数	検出数
飲料水	10	0	0
牛乳	50	0	0
乳児用食品	50	0	0
一般食品	100	0	0
肉・卵類及びその加工品		0	0
野菜・果物類及びその加工品		10	0
魚介類及び魚介加工品		0	0
菓子類		0	0
穀類及びその加工品		6	0
乳製品		0	0
清涼飲料水		8	0
その他の食品		0	0
合計		24	0

## まとめ

令和4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。

当センターでは、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) 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.
- 2) 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.
- 3) 厚生労働省医薬食品安全局食品安全部長「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.
- 4) 厚生労働省医薬食品安全局食品安全部長「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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 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.
- 12) 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.