

# 有害物質検査

～本当に意味のある残留農薬・カビ毒の検査～



財団法人 食品分析開発センター SUNATEC  
菊川 浩史

# 本日の内容

- カビ毒について
  - 総アフラトキシン
  - 検査技術
  - 今後の規制などの動向
- 残留農薬について
  - ポジティブリスト化後の5年
- 検査結果の品質について
  - 厚生労働省登録検査機関
  - ISO/IEC17025
  - 結果を導く客観的証拠

- H20.9月:事故米

- アフラトキシン・農薬に汚染されたMA米の流通
  - ギョウザ事件の後遺症？
    - メタミドホス、アセタミプリドが脚光を浴びる
    - アフラトキシンの方が問題ではないかとの指摘

- H23.2月:国内産

- 九州地区の大学生産米から検出
  - 温暖化の影響？

- 残留農薬等との違い

- 非意図的汚染のため、管理が困難
- 基準値制定と検査監視が重要

- アフラトキシンについて

- 名の通り、*Aspergillus flavus*を中心に産生されるカビ毒（マイコトキシン）
- 発がん性を有する。よってTDI（一日耐容許容量）の設定は無し。
- 国内では現在アフラトキシンB1のみの規制が有る
  - 10月1日以降、総アフラトキシン（4種合計）
- 食品衛生法 第6条違反  
（規制値 10 $\mu$ g/kg B1のみ→総）

# アフラトキシン

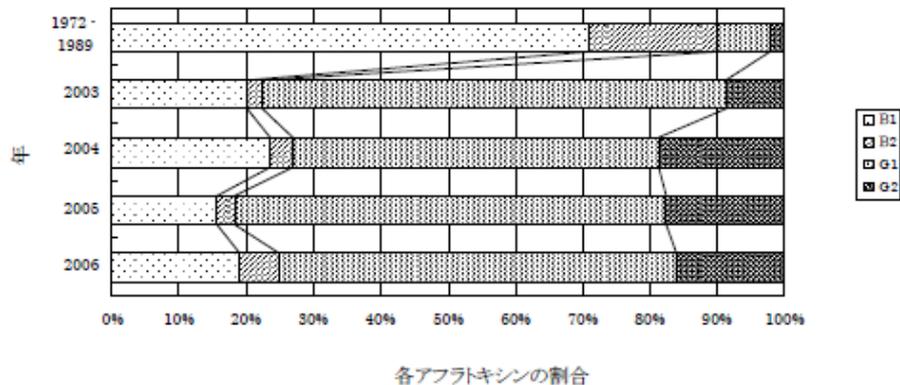
- B1のみの規制から総アフラトキシン規制へ

表6 アフラトキシン産生能を有する *Aspergillus* の種類

	かび毒の産生			主要な発生源	地理的分布
	AFB	AFG	CPA		
<i>A. flavus</i>	+	-	-	各種食品	温暖な地域
<i>A. parasiticus</i>	+	+	-	落花生	特定の地域
<i>A. nomius</i>	+	+	-	蜂	米国、タイ
<i>A. pseudotamarii</i>	+	-	+	土壌	日本
<i>A. bombycis</i>	+	+	-	蚕の糞	日本、インドネシア
<i>A. ochraceoroseus</i>	+	-	-	土壌	アフリカ
<i>A. australis</i>	+	+	+	土壌、落花生	南半球

AFB アフラトキシン B 群  
 AFG アフラトキシン G 群  
 CPA シクロピアゾン酸

図3-1 中国から輸入された小粒ピーナッツにおける各アフラトキシン濃度の比率の推移



# アフラトキシン

## ・ 検出事例 ・ 違反事例

輸入食品違反事例一覧（平成21年）

食品衛生情報ポータルサイトに戻る  
<http://www.nihs.go.jp/hse/food-kkportal/index.html>

月	品名	品目 キーワード	生産国	条文	違反項目 キーワードⅠ	違反項目 キーワードⅡ	違反項目	違反内容	原因	備考
1	生食用冷凍鮮魚介類:きす	水産	タイ	11	微生物	成分規格	大腸菌群	陽性		自主検査
1	小粒落花生	ナッツ	パラグアイ	6	自然毒	カビ毒	アフラトキシン	陽性(20ppb)		命令検査
1	粉末調味料:FAROFA	その他の食品	ブラジル	6	自然毒	その他の自然毒	シアン化合物	11 mg/kg 検出		命令検査
1	とうもろこし	穀類・豆類	アメリカ	6	自然毒	カビ毒	アフラトキシン	陽性(20ppb)		命令検査
1	小麦	穀類・豆類	アメリカ	6	腐敗等	腐敗、変敗、カビ	腐敗、変敗、カビの発生	腐敗、変敗、カビの発生を認めた		行政検査
1	小麦	穀類・豆類	アメリカ	6	腐敗等	腐敗、変敗、カビ	腐敗、変敗、カビの発生	腐敗、変敗、カビの発生を認めた		行政検査
1	小麦	穀類・豆類	アメリカ	6	腐敗等	腐敗、変敗、カビ	カビの発生	カビの発生を認めた		行政検査
1	生鮮カカオ豆	穀類・豆類	エクアドル	11	残留農薬	一律基準	2,4-D	0.04ppm検出		命令検査
1	加熱後摂取冷凍食品(凍結直前加熱): さといも	冷凍食品	台湾	11	微生物	成分規格	細菌数、大腸菌群	5.3 × 10 <sup>5</sup> /g、陽性		自主検査
1	非加熱食肉製品:LONCHAS SALCHICHON IBERICO	畜産	スペイン	6	微生物	病原微生物	リステリア菌	検出		命令検査
1	冷凍切り身さけ:加熱加工用養殖	水産	中華人民共和 国	11	動物用医薬品	成分規格	オキシテトラサイク リン	0.3 ppm 検出		命令検査
1	加熱後摂取冷凍食品(凍結直前未加 熱):こまつな	冷凍食品	中華人民共和 国	11	残留農薬	一律基準	ピリダリル	0.18ppm検出		モニタリング 検査
1	活うなぎ	水産	中華人民共和 国	11	残留農薬	一律基準	ジコホール	0.03ppm検出		モニタリング 検査
1	無加熱摂取冷凍食品:焼きサーモンハ ニョアマニア	冷凍食品	ベトナム	11	微生物	成分規格	大腸菌群	陽性		自主検査

<http://www.nihs.go.jp/hse/food-kkportal/index.html>

- 検査技術

会」によって行われた。その結果、ピーナッツを対象にした分析法においては、アセトニトリル抽出ー多機能カラム前処理、メタノール抽出ー多機能カラム前処理およびメタノール抽出ーアフィニティカラム前処理のすべての前処理法とも HPLC 分析法では、クライテリアを満たしており、分析法として妥当性があり、通知法として使用できると判断された。しかし、LC/MS/MS 分析法では、アフィニティカラム前処理がやや優位な結果が得られたものの、クライテリアを満たしていない濃度も多く存在した。この原因は分析法そのものではなく、機器のメンテナンス不足に起因していることが考えられた。そのため、適切なメンテナンスを行っている分析機関では LC/MS 等の新しい分析法も適用できるよう、それぞれの分析法と通知法との同等性を示すクライテリアを作成することが提案された。

## • 検査技術

食安発0331第5号

平成23年3月31日

### 1. アフラトキシンを含有する食品の取扱い

総アフラトキシン（アフラトキシンB<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>、G<sub>1</sub>及びG<sub>2</sub>の総和）を10 µg/kg を超えて検出する食品は、食品衛生法第6条第2号に違反するものとして取り扱うこと。

### 2. 検査方法

(1) 検体採取量について、食品1粒重量が0.1g以下のものについては1kgを、0.1gを超えるものについては5kgを適用すること。また、粉末状食品については、粉末化によるロットの均質性を踏まえ1kgを適用すること(別添参照)。

# 今後の日本の規制方向

- アフラトキシンB1から総アフラトキシンへ
  - 2011年10月1日
- ニバレノールの規制化
  - 日本発（毒性評価）
- オクラトキシンA
  - 国際的な汚染状況から規制化へ
- フモニシン（コーソナック）



- H18.5月
  - 残留農薬等 ポジティブリスト化
    - 200農薬基準→800農薬以上
      - 基準が増加→検疫所のモニタリング検査項目増加
        - » 自主的検査保証も多農薬が必要という風潮
- カビ毒検査との違い
  - 原則、使用の有無の管理が可能
    - 多項目行うほうが管理が出来ない証拠？
  - 使用履歴・検出例による検査管理

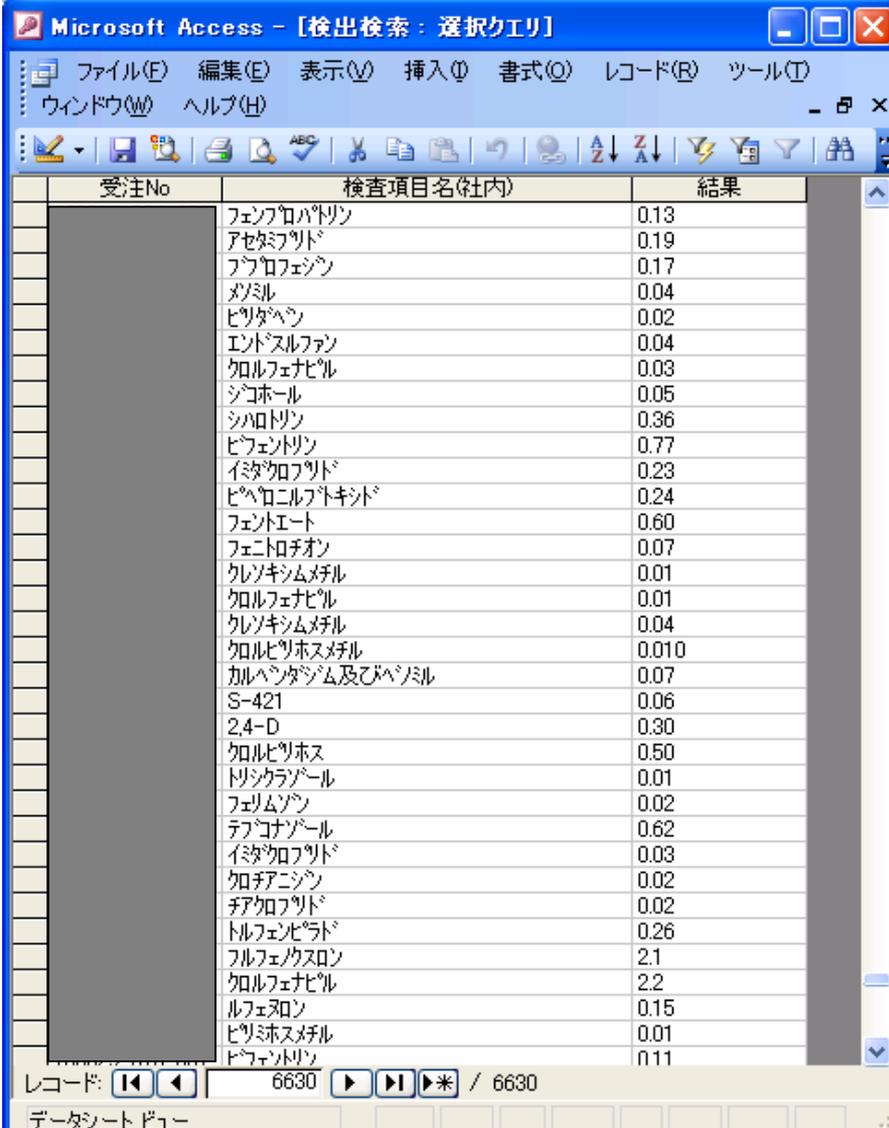
# 残留農薬

## • 検出・違反事例

- 輸入検査での事例
- 各検査機関の持っている情報を利用すべき
  - 経験豊富な機関が有利

## • 検査機関の選択

- 検出している保証より、検出せずの保証の方が実は非常に難しい
- 安易な「検出せず」のみの検査結果もリスクを感じるべき?!



Microsoft Access - [検出検索: 選択クエリ]

受注No	検査項目名(社内)	結果
	フェノキシ酢酸	0.13
	アセチルサリチル酸	0.19
	プロパルフェン	0.17
	メソチリン	0.04
	ピリタリン	0.02
	エンドスルファン	0.04
	クロルフェナピル	0.03
	シコホール	0.05
	シハロリン	0.36
	ピフェントリン	0.77
	イタキサリチル酸	0.23
	ピペリニルアトキチン	0.24
	フェントエート	0.60
	フェントロチオン	0.07
	クロキシメチル	0.01
	クロルフェナピル	0.01
	クロキシメチル	0.04
	クロルピリホスチル	0.010
	カルベンチメチル及びメソチリン	0.07
	S-421	0.06
	2,4-D	0.30
	クロルピリホス	0.50
	トリシラザール	0.01
	フェリムゾン	0.02
	テフコナザール	0.62
	イタキサリチル酸	0.03
	クロチアニジン	0.02
	チアキサリチル酸	0.02
	トルフェンピラト	0.26
	フルフェキサソロン	2.1
	クロルフェナピル	2.2
	ルフェエロン	0.15
	ピリホスチル	0.01
	ピフェントリン	0.11

レコード: 6630 / 6630  
データシートビュー

- 一斉分析の項目数

- 最大項目を検査する必要はない
  - 単純な数的優位のアピールに過ぎない。
- 既に多成分同時一斉分析可能という意味ではない
  - 700項目を単純に1回の検査で判断できるわけではない。
    - 検査コストの低価格化が難しい。

- 実のある検査を

- 使用履歴、近隣使用農薬
- 使用履歴がなければ検出事例
- 基準のある項目
  - 限定した検査がコストを抑えることが出来る。

# 検査結果の品質について

- 厚生労働省登録検査機関
  - 命令検査、厚生局の査察
- ISO/IEC17025
  - 不確かさ
- 検査結果を導く客観的証拠
  - お客様にいつでも提出可能

- Codex委員会

「食品の輸出入管理に係る試験所の能力評価に関するガイドライン」

CAC/GL27:1997

妥当性が確認された分析法を用いていること

→分析法バリデーション、ベリフィケーション

- 内部精度管理を行っていること

→管理試料、添加回収試験

- 適切な技能試験に参加していること

→外部精度管理 FAPASなど

- ISO/17025の要求事項を満たしていること

→組織、管理された機器・器具・試薬、記録

- 試験法の妥当性確認 (Validation) とは
  - 用いる試験法が試験の目的を達成する能力が有ることを確認すること
- ISO/IEC17025
  - 「規格に規定された方法を導入する前に、自身がその方法を適切に実施できることを確認すること」  
(Verification)
- 厚生労働省「妥当性評価ガイドライン」
  - 「妥当性評価された試験法の試験室への導入する際に評価すべき項目」 (Verification)

# 妥当性評価パラメータ

- 直線性(Linearity)
  - 検量線の相関係数、y切片
- 真度
  - 測定値の偏りの程度（添加回収率、認証値との相違）
- 精度
  - 測定値の繰り返した測定値の一致の程度（ばらつき）  
標準偏差（SD）や相対標準偏差（RSD）で表される
- 特異性
  - 不純物との分離
- 検出限界
  - 検出できる最少量
- 定量限界
  - 適切な真度・精度を伴って測定できる量
- 範囲
  - 適切な真度・精度・直線性を持つ範囲、上限も有る
- 堅牢性
  - 条件の変化などに左右されにくい、環境、人員、試薬ロット

# 妥当性評価パラメータ

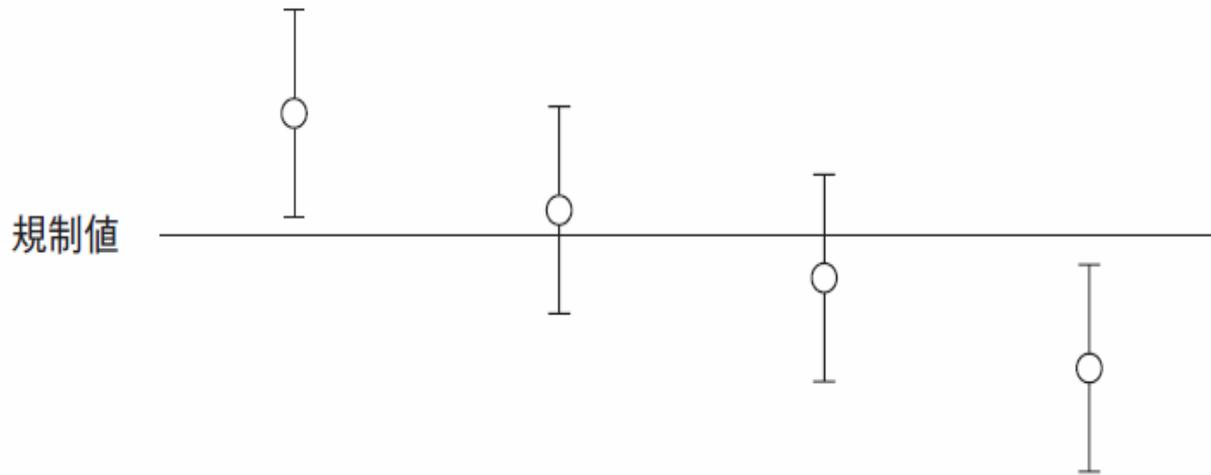


表3 真度及び精度の目標値

濃度 (ppm)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
$\leq 0.001$	70 ~ 120	30 >	35 >
$0.001 < \sim \leq 0.01$	70 ~ 120	25 >	30 >
$0.01 < \sim \leq 0.1$	70 ~ 120	15 >	20 >
$0.1 <$	70 ~ 120	10 >	15 >

- 内部精度管理

- 対照試験

- 陰性対照：コンタミネーション監視

- 繰り返し試験

- 同一試料の2回以上の繰り返し試験：ばらつきの確認

- 添加回収試験

- 陰性対照に意図的に添加し、回収率を確認：継続的に傾向を管理(zスコア)

- 外部精度管理

- FAPAS (CSL)

- zスコアで評価、標準偏差はHorwitz式

- 食品衛生外部精度管理 (財) 食品薬品安全センター

- zスコア、X-R管理図で評価

# 客観的証拠の提出

- 精度管理の結果
  - 内部精度管理、外部精度管理
- クロマトグラム・

## 検査フロー提出

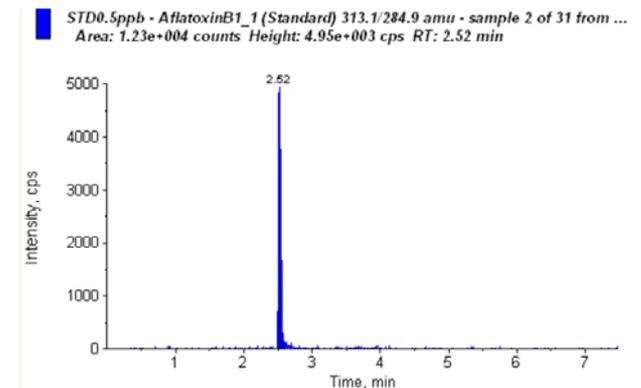
- 検査に疑問がある場合は、これらの資料を他の検査機関に評価してもらっても良い

グリホサート フローシート

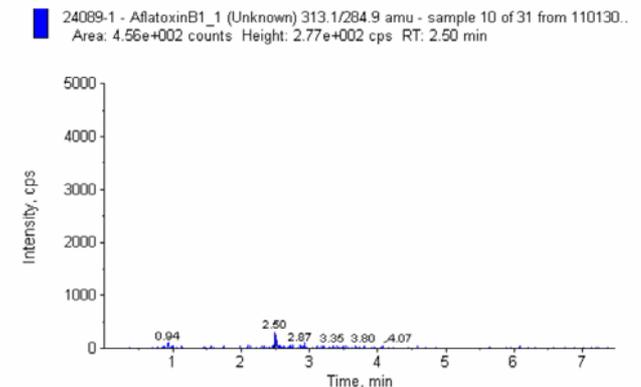


アフラトキシンB1 マスクロマトグラム

標準溶液 0.5 ng/ml



試料採取量 5 g 分取率 0.25 (0.25 g) 定容量 2 ml



# 終わりに <http://www.mac.or.jp/>

- 残留農薬・動物薬
- カビ毒
- 有害物質(メラミン)

- 異臭・異物
- 栄養成分
- 無機成分

– SUNATECへのワンストップで多種の検査に対応可能

お問い合わせ : <https://www.mac.or.jp/contact/index.htm>

ご清聴ありがとうございました。