

福岡市における食事からの残留農薬一日摂取量調査(2013)

加藤由希子・常松順子

福岡市保健環境研究所保健科学課

Studies on Daily Intake of Pesticides in Foods in Fukuoka City (2013)

Yukiko KATOU and Junko TSUNEMATSU

Health Science Division, Fukuoka City Institute for Hygiene and the Environment

要約

福岡市民が食品から摂取している農薬の量を把握するため、平成 25 年度に福岡市内を流通した食品を対象として、マーケットバスケット方式による農薬の一日摂取量調査を実施した。対象農薬は、本所で検出事例の多い農薬等も含め、37 農薬とした。調査対象食品は福岡市内の食料品店で購入した 167 品目について「平成 20～22 年度国民健康・栄養調査（北九州ブロック）」に基づき、I～XIVの食品群に分類した後、必要に応じて調理し、調製した。分析方法は「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I（農産物）」に準じて行い、農薬の定性・定量には LC-MS/MS を用いた。

分析の結果、4 種の群から農薬を検出した。各農薬の検出値をもとに一日摂取量を算出し、一日摂取許容量(ADI)と比較したところ、対 ADI 比は 0.0006%～0.05%の範囲であり安全上問題ない量であると考えられた。また、農薬が検出された群において、どの食品由来か個別分析を行ったところ、基準値（加工食品については一律基準 0.01ppm）を超えるものはなかった。

Key Words : 農薬 pesticide, 一日摂取量 daily intake, 一日摂取許容量 ADI, 高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計 LC-MS/MS

1 はじめに

福岡市民が日常の食事を介して農薬等をどの程度摂取しているかを把握し、情報提供することは、市民の食の安全安心を確保するうえで重要である。

厚生労働省は国民栄養調査を基礎としたマーケットバスケット方式による一日摂取量調査（食品残留農薬等一日摂取量実態調査）を行っている。この調査は、加工食品、青果物、魚介類、肉類および飲料水など食品全般を対象に、これらの食品を通じて実際に摂取する農薬等の量を求める方法である。この調査結果は、食品衛生法に基づく食品中の残留農薬の基準値の設定や見直しを行ううえで、毒性試験結果や一日摂取許容量(ADI)などとともに重要な基礎データとなる。

福岡市においても平成 17 年度から同調査に参画しており、また、福岡市独自でも調査対象農薬を設定し、同様の調査方法を用いて福岡市民の食事からの農薬摂取量を調査している。平成 25 年度も、調査対象農薬を LC-MS/MS での分析が可能な農薬、および本所での検出事例の多い農薬を含む 37 農薬と設定し、調査を実施した

ので、その結果を報告する。

検出した農薬については、その食品群の摂取量および ADI をもとに安全性の評価を行った。

2 実験方法

2.1 試料

福岡市内の食料品店において、「平成 20～22 年度国民健康・栄養調査（北九州ブロック）」を参考に代表的な食品 167 品目を購入した。調理が必要なものは加熱等を行い、食品群ごとに「平成 20～22 年度国民健康・栄養調査（北九州ブロック）」の摂取割合に従って混合し均一化した。各群の一日摂取量と主な購入食品を表 1 に示した。

表1 一日摂取量と主な購入食品

食品群	一日摂取量(g)*	主な購入食品
I	323.3	精白米めし, もち
II	147.49	中華麺, パン, じゃがいも, こんにやく
III	30.6	練りようかん, 砂糖, ケーキ, プリン
IV	8.81	ごま油, オリーブ油, バター, マーガリン
V	52.4	豆腐, 油揚げ, 納豆, 豆乳
VI	96.47	みかん, りんご, バナナ, 桃缶詰
VII	82.3	かぼちゃ, にんじん, トマトミックスジュース
VIII	178.6	なす, たまねぎ, 大根, キムチ, 梅干
IX	619.8	茶, コーヒー, コーラ, ビール
X	66.17	あじ, ぶり, しらす干し, 蒲鉾
X I	111.85	鶏卵, 豚肉, 牛肉, 鶏肉
X II	108.6	牛乳, ヨーグルト, アイスクリューム, チーズ
X III	81.5	酢, ケチャップ, みりん, 醤油, 味噌
X IV	—	ミネラルウォーター

*平成 20~22 年度国民健康・栄養調査集計 (北九州ブロック) 一日摂取量の値

2.2 試薬等

標準品: 表 2 に示す 37 農薬について「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」(以下, 通知法)¹⁾ が適用可能な農薬, および本所での検出事例の多い農薬について, 林純薬工業(株), 和光純薬工業(株), 関東化学(株)及び Sigma-Aldrich 社製を使用した。

アセタミプリド, ジノテフラン, テブコナゾール, トリシクラゾール, フルトラニルの 5 農薬について, 各標準品を精秤し, 100~1000 mg/L となるようアセトンおよびアセトニトリルで 10~30 mL に定容し標準原液とした。上記以外の 32 農薬については, 混合標準原液 PL2005

LC/MS MIX 4, 5 (各成分 20µg/mL アセトニトリル溶液)を使用した。

37 農薬標準溶液: 標準原液を混合しメタノールで 1µg/mL となるように希釈し, さらにメタノールで適宜希釈し調製した。

0.5mol/L リン酸緩衝液: リン酸水素二カリウム 52.7g およびリン酸二水素カリウム 30.2g を量り採り, 水約 500mL に溶解し, 1mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後, 水を加えて 1L とした。

C18/無水硫酸ナトリウム積層 (C18/DRY) ミニカラム: ジーエルサイエンス (株) 製 InertSep C18/DRY (1g/3g) をあらかじめアセトニトリル 10mL でコンディショニングして使用した。

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層 (GC/NH₂) ミニカラム: ジーエルサイエンス (株) 製 InertSep GC/NH₂ (1g/1g) をあらかじめアセトニトリルおよびトルエン(3:1)混液 10mL でコンディショニングして使用した。

2.3 装置

液体クロマトグラフ: Agilent社製 1260シリーズ
質量分析計 (MS/MS): ABSCIEX社製 TQ5500
ホモジナイザー: KINEMATICA 社製 POLYTRON PT3100

2.4 測定条件

LC-MS/MS の測定条件は表 3 および表 4 に示した。

表 2 調査対象農薬

農薬名*	主な用途	農薬数
アセタミプリド, <u>イミダクロプリド</u> , <u>カルバリル</u> , <u>クロチアニジン</u> , <u>クロフェンテジン</u> , <u>ジノテフラン</u> , <u>チアクロプリド</u> , <u>チアメトキサム</u> , <u>テフルベンズロン</u> , <u>トリフルムロン</u> , <u>ノバルロン</u> , <u>ピリミカルブ</u> , <u>フェノブカルブ</u> , <u>フルフェノクスロン</u>	殺虫剤	14
アニコホス, <u>インダノファン</u> , <u>クミルロン</u> , <u>クロキントセットメキシル</u> , <u>クロロクスロン</u> , <u>ジウロン</u> , <u>テブチウロン</u> , <u>ピリフタリド</u> , <u>フェノキサプロップエチル</u> , <u>フルリドン</u> , <u>ベンゾフェナップ</u> , <u>メタベンズチアズロン</u> , <u>モノリニューロン</u>	除草剤	13
<u>エポキシコナゾール</u> , <u>カルプロパミド</u> , <u>シアゾファミド</u> , <u>シプロジニル</u> , <u>シメコナゾール</u> , <u>テブコナゾール</u> , <u>トリシクラゾール</u> , <u>フェンアミドン</u> , <u>フルトラニル</u> , <u>メパニピリム</u>	殺菌剤	10

*下線があるもの(農薬)は平成 26 年 3 月時点において国内で登録がある農薬を示す。

表3 LC-MS/MS の条件

分析カラム	Waters 社製 Atlantis T3 C18 (3.0mmi.d.×100 mm, 3.0 μm)	
カラム温度	40°C	
移動相	A液: 5 mmol/L 酢酸アンモニウム B液: アセトニトリル	
移動相流量	0.2 mL/min	
グラジエント条件	0% B(0 min)→0% B(1min)→90% B(25 min)→90% B(30 min) →0% B(30.1min)→0% B(45 min)	
注入量	5μL	
イオン化	ESI (ポジティブ測定) (ネガティブ測定)	
イオンスプレー電圧	5.500 V	-4.500 V
イオンソース温度	500°C	500°C

表4 各農薬の質量分析計の測定条件

No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP	CE	No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP	CE
1	クロチアニジン	-247.9	-58.1	-55	-34	20	シアゾファミド	325.0	108.0	51	19
2	ジノテフラン	203.1	129.2	51	19	21	ジウロン	233.0	72.0	61	35
3	チアメトキサム	292.1	211.1	71	21	22	シプロジニル	226.1	93.0	101	51
4	アセタミプリド	223.1	126.0	76	31	23	シメコナゾール	294.1	70.1	51	35
5	イミダクロプリド	256.1	209.0	71	25	24	テブチウロン	229.2	172.4	41	21
6	チアクロプリド	253.1	126.0	81	31	25	テフルベンズロン	-378.7	-338.9	-40	-14
7	テブコナゾール	308.2	70.1	81	51	26	トリフルムロン	359.1	156.0	66	23
8	トリシクラゾール	190.1	163.1	101	35	27	ノバルロン	-490.9	-470.9	-80	-18
9	フルトラニル	324.2	242.1	81	39	28	ピリフタリド	319.1	139.0	91	43
10	フルフェノクスロン	-487.0	-155.9	-65	-22	29	ピリミカルブ	239.2	72.0	71	37
11	アニコホス	368.0	199.1	51	19	30	フェノキサプロップエチル	362.0	288.0	66	23
12	インダノファン	341.2	175.1	66	19	31	フェノブカルブ	208.2	95.1	66	23
13	エボキシコナゾール	330.1	121.0	81	33	32	フェンアミドン	312.1	92.1	81	41
14	カルバリル	202.1	145.1	61	15	33	フルリドン	330.1	310.1	86	37
15	カルプロバミド	336.1	139.0	76	31	34	ベンゾフェナップ	431.1	105.1	71	45
16	クミルロン	303.1	185.1	51	17	35	メタベンズチアズロン	222.1	165.1	51	27
17	クロキントセットメキシル	336.1	238.1	86	25	36	メパニピリム	224.1	106.1	41	35
18	クロフェンテジン	303.1	138.0	66	23	37	モノリニュロン	215.1	126.1	46	23
19	クロロクスロン	291.2	72.1	96	47						

DP: Declustering potential (V), CE: Collision Energy (eV)

2.5 試験溶液の調製

2.5.1 I, II, III, V, XおよびXI群

通知法の「(1)穀類, 豆類及び種実類の場合」のとおり行った。脱脂および脱水操作については井口らの方法²⁾を参考にし, C18/DRY ミニカラムを使用した。

2.5.2 IV, XIIおよびXIII群

試料のホモジナイズ時に蒸留水を加えずに, 2.5.1と同様の方法で行った。

2.5.3 VI, VII, VIIIおよびIX群

通知法の「(2)果実, 野菜, ハーブ, 茶及びホップの場合」のとおり行った。

2.5.4 XIV群

試料4gにアセトニトリル20mL, 0.5mol/Lリン酸緩衝液20mLおよび塩化ナトリウム10gを加え振とうした。以降の操作については, 2.5.3と同様の方法で行った。

2.6 定量

試験溶液5μLをLC-MS/MSに注入し, 得られたクロマトグラムのピーク面積から絶対検量線法により各農薬の濃度を求め, 試料中の含量を算出した。

3 結果および考察

3.1 添加回収試験

各群 0.01 $\mu\text{g/g}$ となるように 37 農薬の標準品を添加し、回収試験を実施した。添加回収試験の結果および定量限界について表 5 に示した。各農薬の平均回収率は 60.0% ~ 114.5% であった。なお、すべての農薬において、定量に支障を与えるような試料由来の妨害ピークは見られなかった。

3.2 一日摂取量調査

I ~ XIV 群の試料について 37 農薬を分析した結果、検出した農薬について表 6 に示した。ノバルロンにおいて、IV 群では定量限界未満であったがピークが認められ、濃度としては 0.0003 $\mu\text{g/g}$ であった。

検出した農薬の一日摂取量を算出し、平均体重を 50kg とした場合の ADI と比較したところ、表 6 に示したとおり対 ADI 比は 0.0006% (フルフェノクスロン) ~ 0.05% (アセタミプリド) の範囲であった。このことから、今回調査した農薬の一日摂取量は、いずれも安全上問題のない量であったと考えられた。

また、厚生労働省の調査と同様に、不検出であった農薬および一部の群より検出されたが他の群からは不検出であった農薬について、定量限界の 20% の濃度で農薬が残留していると仮定し、検出した農薬の一日摂取量と合算し ADI 比を算出した場合においても、0.0005% (クロチアニジン) ~ 3.5% (アニロホス) の範囲であった。

3.3 由来食品の確認

農薬が検出された群において、どの食品由来か個別分析を行った結果を表 7 に示した。個々の食品の基準値を超過するものはなかった。

4 まとめ

平成 25 年度に福岡市内を流通する食品を対象として、マーケットバスケット方式による農薬の一日摂取量調査を実施した。37 農薬の分析の結果、4 種の群から農薬を検出した。それぞれの農薬の検出値をもとに一日摂取量を算出し、一日摂取許容量(ADI)と比較したところ、対 ADI 比は 0.0006% ~ 0.05% の範囲であり安全上問題ない量と考えられた。

食品の摂取量や種類は地域別に異なっており、市内を流通する食品を対象として農薬の一日摂取量を把握しておくことは、市民の食の安全安心を確保する上で重要なことである。今後も本調査を実施していくことが必要であるとえられる。

謝辞

本調査を行うにあたり、食品の購入・調理・混合等を実施していただいた福岡市保健福祉局食品安全推進課、食肉衛生検査所、食品衛生検査所、各区保健福祉センター衛生課の職員の皆様に感謝します。

表 5 添加回収試験結果および定量限界

No.	項目	上段：回収率 (%)， 下段：定量下限値 (ppm)														平均
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	X I	X II	X III	X IV	
1	クロチアニジン	102.8 0.001	104.9 0.001	103.2 0.001	108.1 0.001	104.7 0.001	106.9 0.001	104.7 0.001	82.0 0.001	102.4 0.001	101.6 0.001	109.5 0.001	106.1 0.001	101.2 0.001	109.0 0.001	103.4
2	ジノテフラン	74.6 0.001	62.9 0.001	66.6 0.001	85.7 0.001	79.3 0.001	109.2 0.001	90.0 0.001	80.6 0.001	74.4 0.001	67.4 0.001	73.4 0.001	80.9 0.001	86.2 0.001	101.0 0.001	80.9
3	チアメトキサム	79.8 0.001	95.4 0.001	90.0 0.001	119.2 0.001	112.6 0.001	84.8 0.001	103.7 0.001	88.5 0.001	74.7 0.001	96.9 0.001	89.0 0.001	83.1 0.001	103.5 0.001	106.7 0.001	94.9
4	アセタミプリド	95.7 0.001	86.4 0.001	91.8 0.001	99.3 0.001	101.1 0.001	92.8 0.001	137.0 0.001	60.4 0.001	93.5 0.001	82.4 0.001	101.8 0.001	86.8 0.001	94.9 0.001	104.4 0.001	94.9
5	イミダクロプリド	73.0 0.001	68.0 0.001	83.1 0.001	80.9 0.001	85.0 0.001	112.5 0.001	89.8 0.001	71.4 0.001	68.6 0.001	87.1 0.001	96.1 0.001	96.4 0.001	87.8 0.001	117.9 0.001	87.0
6	チアクロプリド	89.1 0.001	80.3 0.001	87.5 0.001	92.1 0.001	93.8 0.001	100.6 0.001	106.0 0.001	48.9 0.001	86.1 0.001	87.1 0.001	99.5 0.001	78.5 0.001	87.9 0.001	110.6 0.001	89.1
7	テブコナゾール	80.7 0.001	104.5 0.001	87.7 0.001	96.6 0.001	70.3 0.001	102.6 0.001	90.7 0.001	63.1 0.001	85.1 0.001	71.5 0.001	87.3 0.001	62.9 0.001	71.1 0.001	92.7 0.001	83.3
8	トリシクラゾール	85.7 0.001	106.3 0.001	86.3 0.001	105.8 0.001	98.2 0.001	101.9 0.001	91.3 0.001	72.1 0.001	93.4 0.001	100.6 0.001	95.4 0.001	102.3 0.001	100.5 0.001	98.9 0.001	95.6
9	フルトラニル	90.2 0.001	91.3 0.001	82.8 0.001	105.5 0.001	87.5 0.001	102.8 0.001	92.2 0.001	72.0 0.001	82.9 0.001	65.8 0.001	77.3 0.001	74.0 0.001	62.1 0.001	94.6 0.001	84.4
10	フルフェノクスロン	96.2 0.001	95.4 0.001	94.3 0.001	118.9 0.001	108.3 0.001	101.3 0.001	104.5 0.001	94.2 0.001	103.6 0.001	99.7 0.001	104.6 0.001	93.1 0.001	100.6 0.001	110.9 0.001	101.8

(表 5 の続き)

No.	項目	上段：回収率 (%) , 下段：定量下限値 (ppm)														平均
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	X I	X II	X III	X IV	
11	アニコホス	82.8	72.2	77.5	62.9	76.0	86.8	56.2	67.6	89.1	67.2	72.8	75.1	58.0	84.4	73.5
12	インダノファン	62.3	85.4	64.5	83.9	77.4	89.8	72.1	72.7	81.2	71.4	60.5	65.6	69.1	67.3	73.1
13	エポキシコナゾール	88.4	80.2	83.9	84.8	61.0	87.2	86.4	46.9	63.7	56.8	68.3	58.1	47.6	85.3	71.3
14	カルバリル	94.5	85.7	80.7	98.2	79.8	93.6	101.4	57.8	85.1	61.1	100.1	98.8	95.3	95.8	87.7
15	カルプロパミド	77.8	85.3	66.1	63.7	67.1	71.7	60.5	59.4	70.3	61.5	55.9	60.4	54.2	81.0	66.8
16	クミルロン	83.4	78.7	91.7	101.4	88.5	82.8	90.0	54.7	74.2	44.7	41.6	70.9	26.8	90.7	72.9
17	クロキントセットメキシル	57.2	74.6	70.5	73.5	83.0	76.4	68.0	69.9	60.8	57.4	67.6	81.4	55.2	66.5	68.7
18	クロフェンテジン	76.5	85.2	73.9	66.5	72.2	77.2	56.7	64.6	73.2	54.8	56.6	62.1	53.0	70.5	67.4
19	クロロクスロン	80.0	81.3	87.2	87.6	82.3	87.3	77.6	60.7	72.6	51.6	56.3	73.7	43.8	86.2	73.4
20	シアゾファミド	75.1	62.7	54.9	61.5	70.1	76.4	85.6	54.4	53.5	41.0	55.7	45.0	43.4	60.7	60.0
21	ジウロン	82.8	80.8	84.2	84.7	68.5	62.9	80.7	52.7	87.1	91.2	75.3	62.8	76.6	85.9	76.9
22	シプロジニル	81.3	80.5	65.2	56.6	77.9	84.3	72.8	72.7	65.7	41.2	62.5	74.6	52.8	86.5	69.6
23	シメコナゾール	93.2	57.3	72.8	51.5	59.0	83.9	86.4	57.4	77.2	36.0	44.0	41.8	37.8	99.8	64.2
24	テブチウロン	82.7	88.0	93.9	101.2	96.7	101.8	118.2	64.4	81.8	79.4	101.2	90.6	90.1	100.9	92.2
25	テフルベンズロン	48.0	50.2	57.2	99.5	83.4	74.3	87.0	84.7	68.4	101.6	107.3	94.5	58.5	74.6	77.8
26	トリフルムロン	103.0	91.6	87.7	95.7	100.0	69.2	77.4	83.2	79.5	69.0	81.1	72.1	57.7	92.0	82.8
27	ノバルロン	92.5	107.3	100.4	109.3	103.1	103.4	106.1	103.6	100.9	103.0	111.3	93.4	108.3	108.1	103.6
28	ピリフタリド	83.2	86.1	81.4	82.6	77.4	81.4	74.6	62.8	65.7	66.0	71.2	62.5	61.6	73.6	73.6
29	ピリミカルブ	115.2	113.1	110.5	127.5	114.8	118.6	112.1	100.9	113.0	82.9	116.6	130.6	136.6	111.1	114.5
30	フェノキサプロップエチル	73.6	77.7	75.1	74.3	67.0	77.5	69.1	60.2	66.8	51.0	64.5	75.0	48.4	74.8	68.2
31	フェノブカルブ	84.2	96.6	88.9	92.6	93.0	85.7	78.2	73.5	90.7	69.7	79.8	80.3	83.5	89.1	84.7
32	フェンアミドン	72.9	75.6	73.9	61.0	69.1	78.7	72.0	45.1	55.0	51.9	65.3	50.5	46.4	69.8	63.4
33	フルリドン	88.0	84.1	80.1	89.8	80.5	66.6	78.6	62.8	66.5	61.4	78.6	71.2	62.2	74.1	74.6
34	ベンゾフェナップ	71.2	67.4	64.0	61.4	87.7	67.5	57.8	78.2	61.0	64.0	85.4	86.9	62.7	65.2	70.0
35	メタベンズチアズロン	88.0	85.1	64.9	66.3	94.9	77.0	83.8	43.0	77.3	78.0	92.0	90.3	85.6	96.8	80.2
36	メパニピリム	78.6	68.3	73.9	78.9	79.9	72.6	77.7	68.8	66.7	53.8	79.2	61.8	60.9	98.0	72.8
37	モノリニューロン	73.3	74.5	74.5	90.8	84.7	70.5	79.4	62.6	80.3	70.6	94.1	98.1	86.7	95.8	81.1

表 6 検出農薬および一日摂取量

農薬名	食品群	検出濃度 ($\mu\text{g/g}$)	食品摂取量 (g)	農薬一日 摂取量 (μg)	摂取量合計 (μg)	AD I (mg/kg体重 /day)	対ADI比 (%) *1
ジノテフラン	VI	0.010	96.47	0.940	1.292	0.22	0.0117
	VII	0.004	82.3	0.352			
アセタミプリド	VI	0.002	96.47	0.155	1.774	0.071	0.0500
	VII	0.020	82.3	1.619			
トリシクラゾール	I	0.001	323.3	0.357	0.357	0.05	0.0143
フルフェノクスロン	IV	0.001	8.81	0.012	0.012	0.037	0.0006
シアゾファミド	VII	0.016	82.3	1.295	1.295	0.17	0.0152

*1 対 ADI 比は平均体重を 50kg として算出した。

表 7 個別食品での検出状況

群	農薬名	個別食品名	検出濃度 ($\mu\text{g/g}$)	基準値 (ppm)
IV	フルフェノクスロン	バター	0.009	0.01(一律基準)
IV	ノバルロン	バター	0.005	0.01(一律基準)
VI	アセタミプリド	りんご	0.009	2
		もも缶詰	0.006	0.01(一律基準)
		りんご濃縮還元ジュース	0.004	0.01(一律基準)
VI	ジノテフラン	柿	0.130	2
VII	シアゾファミド	ほうれん草	0.440	25
VII	ジノテフラン	ほうれん草	0.087	15
VII	アセタミプリド	にら	0.690	5

文献

- 1) 厚生労働省通知食安発第 0124001 号: 食品中に残留する農薬、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
- 2) 井口えい子, 他 ジーエルサイエンス株式会社: 脂質含有量の多い農作物に対する固相ミニカラムを用いた精製効果について, 日本農薬学会第 36 回農薬残留分析研究会講演要旨集, 134, 2013