

福岡市におけるマーケットバスケット方式による 食品中のアセフェート・メタミドホスの一日摂取量調査(2006)

赤木浩一・畑野和広

福岡市保健環境研究所保健科学部門

Studies on Daily Dietary Intake of Acephate and Methamidophos in Fukuoka City by Market Basket Method(2006)

Kouichi AKAKI and Kazuhiro HATANO

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

要約

平成 18 年度に福岡市内を流通した食品を対象にして、マーケットバスケット方式によるアセフェートおよびメタミドホスの一日摂取量調査を実施した。調査対象食品は「平成 16 年度国民栄養調査」の食品分類を参考に、福岡市内の食料品店で購入した食品と飲料水 170 品目について ~ の食品群に分類した。アセフェートおよびメタミドホスの一日摂取量は食品群ごとに各々の残留量を分析し、その検出値と食品群の一日摂取量から算出した。分析は LC/MS/MS を用いて内部標準法により行った。これらの食品群を分析したところ緑黄色野菜類などの 群と淡黄色野菜類などの 群からアセフェートおよびメタミドホスをともに検出した。アセフェートは 群から 0.4ng/g, 群から 1.4ng/g 検出し一日摂取量は 276ng であった。メタミドホスは 群から 0.4ng/g, 群から 1.0ng/g 検出し一日摂取量は 208ng であった。いずれも ADI 比 1%未満であり今回調査したアセフェートおよびメタミドホスの一日摂取量は安全上問題ない量であった。

Key Words : マーケットバスケット方式 market basket method , 一日摂取量 daily dietary intake , アセフェート acephate , メタミドホス methamidophos , 一日摂取許容量 ADI , 高速液体クロマトグラフィー/タンデム質量分析法 LC/MS/MS

はじめに

厚生労働省は国民が日常の食事を介して食品に残留する農薬等をどの程度摂取しているかを把握するため、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の調査（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上で、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。

当研究所においても市民の食の安全・安心に寄与でき

るよう同調査に参画し、市民が日常の食事を介してどの程度農薬等を摂取しているかを調査したのでその結果を報告する。

なお、調査対象は検出頻度の高い有機リン系殺虫剤のアセフェートとその代謝物でもあるメタミドホスを選定した。

実験方法

1. 試料

福岡市内の食料品店において国民栄養調査（食品消費

実態調査)を参考に摂取量の多い代表的な食品 170 品目を購入し、可食部を摂取量比に分取し加熱等が必要な食品は調理し各群ごとに粉碎し混合した。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
	364.8	米, 玄米, 餅, 赤飯
	134.6	パン, うどん, ジャガイモ, コンニャク
	33.0	饅頭, ケーキ, 砂糖, チョコレート
	10.8	コーン油, ナタネ油, バター
	57.8	豆腐, 納豆, きなこ, 油揚げ
	110.5	みかん, 柿, りんご, バナナ
	89.3	かぼちゃ, ねぎ, 人参, トマト
	171.9	たまねぎ, 大根, ゴボウ, きゅうり
	678.3	茶, コーヒー, コーラ, ビール
	80.1	サバ, タイ, エビ, サケ
	112.3	牛肉, 豚肉, 鶏肉, 鶏卵
	114.0	牛乳, ヨーグルト, アイスcream, チーズ
	107.1	味噌, 醤油, みりん, 酢
	----	ミネラルウォーター

*平成 16 年国民健康・栄養調査集計(北九州ブロック)一日摂取量の値

2. 試薬等

標準品: アセフェート, メタミドホス, アセフェート-d6 標準品は林純薬工業(株)製を使用しメタミドホス-d6 標準溶液(100ppm)は関東化学(株)製を使用した。

標準原液: 標準品 2mg を精秤し, 100mg/L となるようメタノールで溶解し調製した。

標準溶液: アセフェートおよびメタミドホスの標準原液を混合しメタノールで 1mg/L になるように希釈し 20%メタノールで適宜希釈して使用した。

内部標準溶液: アセフェート-d6 の標準原液とメタミドホス-d6 標準溶液を混合し, 0.01mg/L となるよう 20%メタノールで希釈して使用した。

シリカゲルカートリッジ: Varian 社製 SI-HF1g を酢酸エチル 10mL でコンディショニングし使用した。

その他の試薬: すべて特級品あるいは HPLC 用を使用した。

3. 装置

高速液体クロマトグラフ: Agilent 社製 Agilent 1100

シリーズを使用した。

質量分析装置(MS/MS): Applied Biosystems 社製 API4000 を使用した。

4. 測定条件

LC/MS/MS の測定条件を表 2 に示した。

表 2 アセフェートおよびメタミドホスの LC/MS/MS 測定条件

Column	GL Science ODS-3 50 mm × 2.1 mm i.d. 4 μm	
Column temp.	40	
Mobile phase	Solvent A:5mM ammonium acetate Solvent B:acetonitrile	
Gradient profile	Time(min) 0 1 25 30 B(%) 0 0 90 90	
Post time	20 min	
Injection volume	1μL	
Ionization	ESI(+)	
Ionspray voltage	5.5 kV	
Turbo gas temp.	700	
Dwell time	150ms	
Decustering potential(DP)	Acephate 46V	Methamidophos 51V
Collision energy (CE)	33eV 23eV	
Precursor ion	<i>m/z</i> 184(190)*	<i>m/z</i> 142(148)*
Product ion	<i>m/z</i> 49(52)*	<i>m/z</i> 94(97)*

(*)*: 内部標準物質(-d6 体)の値

5. 抽出溶液の調製

試料 10g を 200mL ビーカーにとり 内部標準溶液 1mL を加え 30 分静置後, 酢酸エチル 100mL を加えてホモジナイズし無水硫酸ナトリウム 100g を加え更にホモジナイズした。上澄みを無水硫酸ナトリウムを敷いた 5A ろ紙でろ過し, 残さに酢酸エチル 50mL を加えて同様の操作を 2 回繰り返した。ろ液をあわせ 40 以下で減圧濃縮し, 窒素を吹き付け乾固した。残留物に酢酸エチルを加え溶解させ 10mL とし抽出溶液とした。ただし, 群と 群は最後の酢酸エチルに溶解させる前にアトニトリル/ヘキサン分配を行った。

6. 精製

抽出溶液 2mL をシリカゲルカートリッジに負荷し酢酸エチル 20mL で洗浄しアセトン 7mL で溶出させた。

溶出液は 40 以下で減圧濃縮し, 窒素を吹き付け乾固し 20%メタノール 2mL に溶解させ試験溶液とした。

7. 定量

アセフェートおよびメタミドホスのクロマトグラムとアセフェート-d6 およびメタミドホス-d6 のクロマトグラムのそれぞれのピーク面積比から内部標準法により作成した検量線を用いて、試験溶液中のアセフェートおよびメタミドホス濃度を求め試料中の含量を算出した。操作はすべて n=3 で行った。

結果および考察

1. 試験法の検証

農薬等の試験法は通常農産物を対象としているため、今回の加工食品等を含む混合試料においても採用した試験法が適用可能であるかを検証した。

～ の食品群におけるアセフェート-d6 およびメタミドホス-d6 の回収率はそれぞれ 68 ～ 91%、70 ～ 94%、相対標準偏差は 1.3 ～ 8.6%、0.0 ～ 6.2%と良好であった。また、定量限界値はアセフェートおよびメタミドホスとも 0.1ng/g まで測定可能であり今回の調査に対応できるものであった。

2. 一日摂取量調査

～ 群の食品群についてアセフェートおよびメタミドホスを分析した結果、アセフェートは緑黄色野菜類などの 群から 0.4ng/g、淡黄色野菜類などの 群から 1.4ng/g 検出し、メタミドホスは 群から 0.4ng/g、 群から 1.0ng/g 検出した。

群および 群の北九州ブロックにおける一日摂取量はそれぞれ 89.3g、171.9g であるので、アセフェートおよびメタミドホスはそれぞれ 276ng、208ng となった。

ADI はアセフェートが 1.5mg/50kg/day、メタミドホスが 0.2mg/50kg/day であるので、対 ADI 比はいずれも 1% 未満となり今回調査したアセフェートおよびメタミドホスの一日摂取量は安全上問題ない量であった。

謝辞

本調査にあたり、食品の購入・調理・混合等を協力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いたします。