

福岡市におけるマーケットバスケット調査方式による 食品中の残留農薬の一日摂取量調査(2007)

小西友彦・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 Pesticides in Fukuoka City by Market Basket Method(2007)

Tomohiko KONISHI and Kazuhiro HATANO

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

要約

厚生労働省の委託事業である「食品残留農薬等一日摂取量実態調査事業」に参画し、平成 19 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調査方式による農薬の一日摂取量調査を実施した。調査対象農薬は「LC/MS による農薬等の一斉試験法Ⅱ（農産物）」が適用可能な 57 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 157 品目について「平成 17 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。各農薬の一日摂取量は、食品群ごとの残留量を分析し、その検出値と食品群の一日摂取量から算出した。これらの食品群を LC/MS/MS を用いて分析したところ、豆類などの食品群Ⅴからフルアジホップを検出した。その他の農薬は、いずれの食品群からも検出しなかった。検出した農薬の一日摂取量を算出すると 0.0591 μg であった。これを一日摂取許容量(ADI)と比較すると、対 ADI 比は 0.012% 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安全上問題ない量と考えられた。

Key Words : マーケットバスケット調査方式 market basket method, 農薬 pesticide,
一日摂取量 daily dietary intake, 一日摂取許容量 ADI,
高速液体クロマトグラフ/タンデム質量分析装置 LC/MS/MS

1 はじめに

福岡市民が日常の食事を介してどの程度農薬を摂取しているかを把握することは、市民の食の安全・安心を確保する上で重要である。一方、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調査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。

そこで、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、市民の農薬摂取量を調査した。検出した農薬については、その食品の摂取量および一日摂取許容量(ADI)をもとに安全性の評価を行ったのでその結果を報告する。なお、調査対象農薬は

「LC/MS による農薬等の一斉試験法Ⅱ（農産物）」が適用可能な 57 農薬とした。

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 年 1 月に「平成 17 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 157 品目を購入し、可食部を摂取量比に分類し加熱等が必要なものは調理し食品群ごとに粉砕し混合した。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
I	383.9	白米, 玄米, もち, 赤飯
II	149.6	うどん, パン, じゃがいも, こんにやく
III	26.2	饅頭, ケーキ, 砂糖, プリン
IV	10.2	コーン油, ひまわり油, バター, マーガリン
V	59.1	豆腐, 油揚げ, 納豆, きな粉
VI	104.1	キウイ, みかん, りんご, バナナ
VII	83.6	かぼちゃ, 人参, ほうれん草, トマト
VIII	182.9	ごぼう, 玉ねぎ, 大根, キャベツ
IX	609.8	茶, コーヒー, コーラ, ビール
X	81.2	あじ, さわら, しらす干し, かまぼこ
X I	117.4	鶏卵, 鶏肉, 豚肉, 牛肉
X II	102.0	牛乳, ヨーグルト, アイスクリューム, チーズ
X III	105.3	みりん, 醤油, 味噌, マヨネーズ
X IV	—	ミネラルウォーター

*平成17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

2.2 試薬等

標準品: 表2に示すとおり, 「LC/MSによる農薬等の一斉試験法II(農産物)」¹⁾(以下「通知法」とする.)
が適用可能な57農薬について, 林純薬工業(株)また

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となるようにアセトニトリルまたはメタノールで溶解し調製した.

標準溶液: 各標準原液を混合しメタノールで1mg/Lとなるように希釈し, さらにメタノールで適宜希釈し使用した.

C18カートリッジ: ジーエルサイエンス(株)製 InertSep C18(1g)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.

シリカゲルカートリッジ: シグマアルドリッチジャパン(株)製 Discovery SPE DSC-Si(500mg)をあらかじめメタノール5mL, アセトン5mLおよびn-ヘキサン10mLでコンディショニングして使用した.

その他の試薬: いずれも特級品あるいはHPLC用を使用した.

2.3 装置

高速液体クロマトグラフ: Agilent社製 Agilent 1200シリーズを使用した.

質量分析装置: Applied Biosystems社製 4000 Q TRAPを使用した.

表2 調査対象農薬

農薬名	主な用途	農薬数
2,4-D, MCPA, MCPB, アイオキシニル, アシフルオルフェン, アジムスルフロン, イオドスルフロンメチル, イマザキン, イマゾスルフロン, エタメツルフロンメチル, クロジナホップ酸, クロランスラムメチル, クロリムロンエチル, クロルスルフロン, ジクロスラム, シクロスルファミロン, ジクロルプロップ, シノスルフロン, スルフェントラゾン, スルホスルフロン, チフェンスルフロンメチル, トリアスルフロン, トリクロピル, トリフルスルフロンメチル, トリベヌロンメチル, ナプタラム, ハロキシホップ, ハロスルフロンメチル, ピラゾスルフロンエチル, フラザスルフロン, プリミスルフロンメチル, フルアジホップ, フルメツラム, フルトキシピル, プロスルフロン, プロポキシカルバゾンNa塩, プロモキシニル, フロラスラム, ペノキスラム, ベンスルフロンメチル, ホメサフェン, ホラムスルフロン, メコプロップ, メソスルフロンメチル, メトスラム, メトスルフロンメチル	除草剤	46
クロフェンセット, クロプロップ, 4-クロロフェノキシ酢酸, ジベレリン, チジアズロン, 1-ナフタレン酢酸, ホルクロルフエニユロン	成長調整剤	7
フェンヘキサミド, ジクロメジン	殺菌剤	2
トリフロキシスルフロン	抗菌剤	1
エトキシスルフロン	殺虫剤	1

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3 LC/MS/MS 条件

分析カラム	XTerra MS C18 (Waters 社製) (150 mm × 2.1 mm i.d., 3.5 μm)	
カラム温度	40 °C	
流速	0.2 mL/min	
移動相	A液 : 5 mmol/L 酢酸アンモニウム B液 : メタノール	
グラジエント条件	15% B (0 min) → 40% B (1 min) → 40% B (3.5 min) → 50% B (6 min) → 55% B (8 min) → 95% B (17.5 min) → 95% B (30 min) → 15% B (30 min) → 15% B (45 min)	
注入量	5 μL	
イオン化	ESI (ポジティブイオン化) (ネガティブイオン化)	
イオンスプレー電圧	5,500 V	-4,500 V
イオンソース温度	750 °C	500 °C

表4 各農薬の測定条件

No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP	CE
1	2,4-D	218.9	160.9	-45	-16
2	MCPA	199.0	140.9	-45	-16
3	MCPB	227.0	140.9	-40	-6
4	アイオキシニル	369.7	126.8	-125	-40
5	アシフルオルフェン	359.9	315.8	-45	-10
6	アジムスルフロ	425.1	182.1	81	25
7	イオドスルフロ	508.0	167.1	71	29
8	イマザキン	312.2	199.1	91	41
9	イマズスルフロ	413.0	153.1	56	21
10	エタメツルフロ	411.1	196.1	76	25
11	エトキシスルフロ	399.1	261.1	81	25
12	クロジナホップ	312.1	266.1	76	25
13	クロフェンセ	279.1	261.1	51	23
14	クロプロップ	199.0	126.9	-45	-14
15	クロランスラム	430.0	398.0	81	21
16	クロリムロン	415.0	186.1	81	29
17	クロルスルフロ	358.1	141.1	46	27
18	4-クロロフェ	184.9	126.9	-45	-16
19	ジクロスラム	406.0	161.0	81	37
20	シクロスルファ	422.1	261.0	81	27
21	ジクロメジン	255.1	141.1	121	45
22	ジクロルプロ	232.9	160.9	-45	-14
23	シノスルフロ	414.1	183.1	76	25
24	ジベレリン	345.1	239.1	-75	-18
25	スルフェントラ	387.0	307.0	106	31
26	スルホスルフロ	471.1	211.1	76	23
27	チジアズロン	218.9	99.9	-45	-12
28	チフェンスル	388.1	167.2	61	25
29	トリアスルフロ	402.1	167.1	81	29

DP : Declustering potential (V)

CE : Collision Energy (eV)

2.5 試験溶液の調製

2.5.1 I, II, IIIおよびV群の場合

通知法の「(1)穀類, 豆類及び種実類の場合」のとおり行った。

2.5.2 VI, VIIおよびVIII群の場合

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。

2.5.3 IX群の場合

「VI, VIIおよびVIII群の場合」の方法に加え, セライト 2 g を試料のホモジナイズ時に追加し行った。

2.5.4 X IIおよびX III群の場合

「IX群の場合」の方法に加え, n-ヘキサン 20 mL を試料のホモジナイズ時, および C18 カートリッジ精製を通知法の「(1)穀類, 豆類及び種実類の場合」のとおり追加し行った。

2.5.5 IV, X およびX I群の場合

均一化した試料 10 g (IV群は 5 g) に蒸留水 20 mL を加え, 15 分間放置した。その後アセトン 50 mL, n-ヘキサン 20 mL およびセライト 2 g を加えホモジナイズした後吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトン 20 mL

No.	農薬名	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	DP	CE
30	トリクロピル	256.2	209.9	46	23
31	トリフルスルフロ	493.1	264.1	86	31
32	トリフロキシスル	438.1	182.1	76	29
33	トリベヌロン	396.1	155.2	76	21
34	ナブタラム	292.1	144.1	61	17
35	1-ナフタレン	185.0	140.9	-35	-8
36	ハロキシホップ	362.0	316.1	91	27
37	ハロスルフロ	435.1	182.1	71	31
38	ピラゾスルフロ	415.1	182.0	66	31
39	フェンヘキサ	302.1	97.2	96	37
40	フラザスルフロ	408.0	182.1	71	29
41	プリミスルフロ	469.1	254.0	81	29
42	フルアジホップ	328.1	282.0	91	29
43	フルメツラム	326.1	129.1	96	41
44	フルロキシピル	255.0	209.0	66	25
45	プロスルフロ	420.1	141.1	81	31
46	プロボキシカル	397.0	112.9	-50	-34
47	プロモキシニル	275.8	78.8	-70	-42
48	フロラスラム	360.1	129.1	71	31
49	ペノキススラム	484.1	195.1	106	41
50	ベンスルフロ	411.1	149.1	81	29
51	ホメサフェン	436.9	194.9	-85	-48
52	ホラムスルフロ	453.1	182.1	76	29
53	ホルクロルフェ	248.1	129.1	61	29
54	メコプロップ	212.9	140.9	-50	-16
55	メソスルフロ	503.8	182.0	91	35
56	メトスラム	417.8	175.0	106	39
57	メトスルフロ	381.8	167.1	61	27

を加え、ホモジナイズした後吸引ろ過した。得られたろ液を静置し、アセトン層を採取しアセトンで正確に 100 mL とした。この抽出液 20 mL を 40 °C で濃縮しアセトンを除去した後、アセトニトリル 20 mL, 0.01 mol/L 塩酸 20 mL および塩化ナトリウム 10 g を加え、振とうした。以降の操作は通知法の「(1)穀類、豆類及び種実類の場合」のとおり行った。

2.5.6 XIV群の場合

試料 20 g にアセトニトリル 80 mL, 0.1 mol/L 塩酸 1 mL および塩化ナトリウム 10 g を加え、振とうした。以降の操作は通知法の「(2)果実、野菜、ハーブ、茶及びホップの場合」のとおり行った。

2.6 定量

試験溶液 5 µL 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。なお、回収率が 70 ~ 120% の範囲にない農薬を検出した場合は、標準添加法等によって検出値を補正した。

3 実験結果および考察

3.1 測定条件の検討

LC/MS/MS 条件については、移動相の B 液をメタノールとしたほかは通知法のとおりとした。質量分析装置の条件のうち、イオンスプレー電圧およびイオンソース温度などの条件については、感度が最も低いジクロメジン（ポジティブイオン化時）および 1-ナフタレン酢酸（ネガティブイオン化時）の感度が最大となるよう設定した。

以上の条件での検量線はいずれの農薬も 0.01 ~ 0.2 µg/mL の範囲で相関係数 0.993 以上であった。

3.2 前処理法の検証

通知法は農産物を対象とした試験法であるため、今回の畜水産物や加工食品等を含む混合試料において、今回採用した試験法が適用可能であるかを検証した。

試料が液体もしくは液体に近い形状をしている IX, X II および X III 群においては、ホモジナイズ時にセライトを加え、さらに脂肪分を多く含むと考えられた X II および X III 群は、ホモジナイズ時の n-ヘキサンおよび C18 カートリッジによる脱脂操作を追加した。

また、油脂の IV 群および畜水産物の X, X I 群においては、アセトニトリルのみでは十分に抽出できないと考えたので、通知法の「GC/MS による農薬等の一斉試験

法（畜水産物）」を参考にし、均一化した試料に蒸留水を加え、アセトンおよび n-ヘキサンで抽出し、アセトン層を採取する方法を検討した。なお、アセトン層をそのまま塩析すると脱水後に沈殿を生じたため、アセトン層を濃縮してアセトンを除去した。その結果、57 農薬中 5 農薬で n-ヘキサン層への移行が認められたが、n-ヘキサン層からの回収率は最大で 5.6% であり、またアセトン層からの回収率はいずれも 75 % 以上であったことから、本試験法が適用可能であると判断した。

3.3 添加回収試験

前述の方法を用い、14 食品群に 0.1 µg/g とするよう 57 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。I ~ XIV 群の平均回収率は 62.4 ~ 110.7% と概ね満足する結果が得られた。しかし、個々の農薬の添加回収試験の結果を見ると、食品群ごとに回収率が異なっており、回収率が 50 % 未満となる農薬もあった。また、添加回収試験のクロマトグラムから算出した定量限界 (S/N=10) は、I および III 群のクロフェンセット、XIV 群以外のスルホスルフロン、トリクロピルおよびフルロキシビル（いずれも 0.02 µg/g）を除き、食品群および農薬ごとに 0.00005 ~ 0.01 µg/g であった。

なお、すべての食品群において分析に支障を与える試料由来のきょう雑ピークは見られなかった。

3.4 一日摂取量調査

I ~ XIV 群の試料について 57 農薬の分析を実施した結果、食品群 V（豆類）からフルアジホップを 0.001 µg/g 検出した。

フルアジホップは食品群 V の代表的な食品である大豆や小豆などをはじめ、多くの農産物に使用が認められている除草剤であり、使用量も比較的多い。残留基準値は大豆の場合 1 ppm, 小豆の場合は 5 ppm であることから、食品群 V のいずれかの食品に残留していたものを検出したものと考えられた。その他の農薬については、いずれの食品群からも検出しなかった。

食品群 V の北九州ブロックにおける一日摂取量は 59.1 g であるので、フルアジホップの一日摂取量は 0.0591 µg となった。成人の体重を 50 kg とした場合の、一日あたり体重 1 kg あたりの摂取量は 1.2 ng/kg/day となり、フルアジホップの ADI (0.01 mg/kg/day) と比較すると対 ADI 比は 0.012% 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。

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に感謝いたします。

文献

- 1)厚生労働省通知食安発第 0124001 号：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