

資料

福岡県における食品中残留農薬等の摂取量調査

小木曾俊孝・新谷依子・安武大輔・高橋浩司・堀就英・梶原淳睦

マーケットバスケット方式を用いた農薬の一日摂取量調査を実施した。試料は福岡県内で購入した合計168種類の食品を厚生労働省が定める食品群分類表に従い14の群に分類し、国民健康・栄養調査の北九州ブロックの摂取量に合わせて混合・均一化した試料（トータルダイエツト試料）を用いた。調査は12種類の農薬について行い、測定はLC-MS/MSを用いて行った。トータルダイエツト試料に試料中濃度0.01 µg/gとなるように添加して行った添加回収試験の回収率は23.9-131.1%の範囲であった。試料から検出された農薬は7種類であり、算出した農薬一日摂取量のADI（一日摂取許容量）に対する割合はいずれも1%未満であった。

[キーワード：残留農薬、一日摂取量、マーケットバスケット方式、一日摂取許容量]

1 はじめに

日本人の食生活は1960年代を境に大きく変化を始め、米を主食とした伝統的な和食からファーストフードなどの欧米的な食習慣が定着し食の多様化が進んでいる。食生活の変化は日本の食糧自給率低下の主要な原因の一つと考えられており、食料を安定的に供給し自給率を向上させることが重要な課題となっている。この課題に対し農薬を用いることによる生産性・品質の確保は有効な手段であり、特に農業に適しているとは言い難い日本の高温多湿な気候では農薬の果たす意義は大きい。一方で、食の安全に関する注目は高く、特に食品中の残留農薬について関心が高まっている。食品中残留農薬の食事を介した摂取は消費者が農薬に暴露される主要な経路であり、どのような農薬をどの程度摂取しているかを明らかにすることは食の安全を評価する上で重要である。

厚生労働省は国民健康・栄養調査をもとに地域ごとの食品摂取量を考慮したマーケットバスケット方式による食品中残留農薬一日摂取量調査を実施している。今回、2015年度の当該調査を分担し、トータルダイエツト試料を用いて12種類の農薬分析法の検討、定量下限値の設定、一日摂取量の推定を行ったので報告する。

2 調査方法

2・1 試料

「国民健康・栄養調査」に基づき分類したI-XIII群の食品群に、XIV（飲料水）を加えた全14群のトータルダイエツト試料を調査対象とした（表1）。

試料調製に必要な各食品の摂取量には平成20-22年度の「国民健康・栄養調査」における北九州ブロックの食品群別摂取量平均値を用い、食品の構成と重量を定めた。各食品群のトータルダイエツト試料は適宜食品を選択し、合計168種類の食品を用いた。食品は必要に応じて煮る、焼くなどの調理後、食品群ごとに均一化し調査試料を調製した。

表1 調査対象食品群及び一日摂取量

群	食品分類	一日摂取量(g)	混合食品数
I	米類	323.3	6
II	穀類・芋類・種実類	147.5	19
III	砂糖・菓子類	30.6	12
IV	油脂類	8.8	5
V	豆・豆加工品類	52.4	11
VI	果実類	96.5	15
VII	緑黄色野菜	82.3	13
VIII	淡色野菜・きのこ類・海藻類	178.6	19
IX	嗜好飲料	619.8	9
X	魚介類	66.2	21
XI	肉・卵類	111.9	11
XII	乳・乳製品類	108.6	9
XIII	調味料・香辛料類	81.5	17
XIV	飲料水	600.0	1

2・2 検査対象農薬

一日摂取量の推定及び残留実態の調査について、自治体及び検疫所等におけるモニタリング検査において検出事例のある農薬等のうち、比較的検出頻度の高い農薬から表2に示す12種類の農薬を調査対象とした。

2・3 試薬

各農薬の標準品は次に示すものを用いた。アセタミプリド標準物質、アゾキシストロビン標準物質、クロチアニジ

表2 測定対象農薬と ADI

農薬名	分類	ADI (mg/kg/day)
アセタミプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.071
アゾキシストロビン	ストロビルリン系殺菌剤	0.18
ボスカリド	アニリド系殺菌剤	0.044
クロチアニジン	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.097
シアゾファミド	シアノイミダゾール系殺菌剤	0.17
シプロジニル	アニリノピリミジン系殺菌剤	0.027
フルフェノクスロン	ベンゾフェニル尿素系殺虫剤	0.037
イマザリル	イミダゾール系殺菌剤	0.025
イミダクロプリド	クロロニコチル系殺虫剤	0.057
ピラクロストロビン	ストロビルリン系殺菌剤	0.034
チアクロプリド	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.012
チアメトキサム	ネオニコチノイド系殺虫剤	0.018

ン標準物質、シアゾファミド標準品、フルフェノクスロン標準物質、イマザリル標準物質、イミダクロプリド標準品、ピラクロストロビン標準品、チアメトキサム標準物質は和光純薬製を用いた。ボスカリド標準品、シプロジニル標準品、チアクロプリド標準品は Dr. Ehrenstofer 製を用いた。

分析においては次に示す溶媒・試薬を用いた。アセトニトリル（残留農薬試験・PCB 試験用）、蒸留水（ヘキサン洗浄品・残留農薬試験用）、塩化ナトリウム（残留農薬試験・PCB 試験用）、トルエン（残留農薬試験・PCB 試験用）、メタノール（LC/MS 用）、ヘキサン（ダイオキシン類分析用）は関東化学製を用いた。1 M リン酸緩衝液（pH 7）はリン酸水素ナトリウム 43.6 g（特級、和光純薬製）、リン酸二水素ナトリウム 34.0 g（特級、和光純薬製）を 200 mL の蒸留水に溶解し、5 M 水酸化ナトリウム水溶液（特級、和光純薬製）で pH 調整した後、500 mL にメスアップしたものをを用いた。

固相カラムは次に示すものを用いた。ENVI Carb/NH₂（500 mg/500 mg）、ENVI-Carb II/PSA（500 mg/500 mg）は SUPELCO 製を用い、アセトニトリル：トルエン=3:1（10 mL）でコンディショニングして用いた。Bond Elute C18（1 g）は Agilent Technologies 製、Sep-Pac dry（2.85 g）は Waters 製を用い、アセトニトリル（10 mL）でコンディショニングして用いた。

機器測定においては次の溶媒・試薬を用いた。蒸留水（LC/MS 用）は関東化学製、1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液（高速液体クロマトグラフ用）は和光純薬製を用いた。

3 測定装置及び分析条件

測定機器及び条件を表3に示す。また、各農薬の MRM 条件を表4に示す。

4 分析法

分析は食品群の性質に合わせ、I-III、V-XII 群分析法、IV 群分析法、XIII 群分析法、XIV 群分析法の4つの方法を検

表3 測定機器及び測定条件

装置	Waters ACQUITY UPLC/Xevo™ TQ MS
カラム	InertSustain C18, 5 µm, 2.1×150 mm
移動相	A: 5 mM 酢酸アンモニウム溶液、B: MeOH
グラジエント	A (%) 85 (0 min) → 60 (1 min) → 50 (5 min) → 30 (6 min) → 5 (11-15 min) → 85 (15-25 min)
流速	0.2 mL/min
注入量	5 µL
イオン化法	ESI(+)
カラム温度	40 °C

表4 各農薬の MRM 条件

農薬名	コーン 電圧 (V)	定量イオン (m/z)	CE ^{a)} (V)	確認イオン (m/z)	CE ^{a)} (V)
チアメトキサム	22	292 > 211	11	292 > 181	23
イミダクロプリド	22	256 > 175	23	256 > 209	23
クロチアニジン	16	250 > 169	10	250 > 132	10
アセタミプリド	23	223 > 126	20	223 > 56.1	15
チアクロプリド	28	253 > 126	23	253 > 90	35
アゾキシストロビン	20	404 > 372	16	404 > 344	26
ボスカリド	30	343 > 307	23	343 > 140	20
シアゾファミド	16	325 > 108	10	325 > 261	11
イマザリル	20	297 > 159	18	297 > 255	23
ピラクロストロビン	20	388 > 163	25	388 > 105	45
シプロジニル	45	226 > 93	35	226 > 108	25
フルフェノクスロン	28	489 > 158	15	489 > 141	35

a) Collision Energy

討し、調査を行った。

4・1 I-III, V-XII 群分析法

均一化試料 20 g にアセトニトリル：水（8:2） 100 mL を加え 2 分間ホモジナイズした。吸引ろ過し残渣と分離し、ろ液に塩化ナトリウム 10 g、1M リン酸緩衝液（pH 7） 2 mL を加え 5 分間振とうした。静置し二層分離させ、アセトニトリル層 20 mL を無水硫酸ナトリウムで脱水し減圧濃縮した。残渣をアセトニトリル：トルエン（3:1） 2 mL に溶解し、ENVI-Carb/NH₂ を用いて精製した。全溶出液を減圧濃縮し、窒素気流下乾固した。残渣にメタノール 4 mL を加え超音波で溶解したものを試験溶液とした（図1）。

4・2 IV 群分析法

均一化試料 5 g を量り取り、ヘキサン 20 mL に溶解し溶液ロートに移した。アセトニトリル 50 mL を加え 3 分間振とうした。アセトニトリル層を分取し、残ったヘキサン層にアセトニトリル 20 mL を加え再度抽出を行った。この工程を合計 3 回繰り返した。アセトニトリル層を合わせ、アセトニトリル飽和ヘキサン 20 mL で洗浄し、20 mL 程度に成るまで減圧濃縮した。Sep-Pak Dry を連結した Bond Elute C18 に濃縮液を負荷・精製し全溶出液を減圧濃縮した。残渣をアセトニトリル：トルエン（3:1） 2 mL に溶解し、ENVI-Carb II/PSA でさらに精製した。全溶出液を減圧濃縮し、窒素気流下乾固した。残渣にメタノール 4 mL を加え

超音波で溶解したものを試験溶液とした (図 2)。

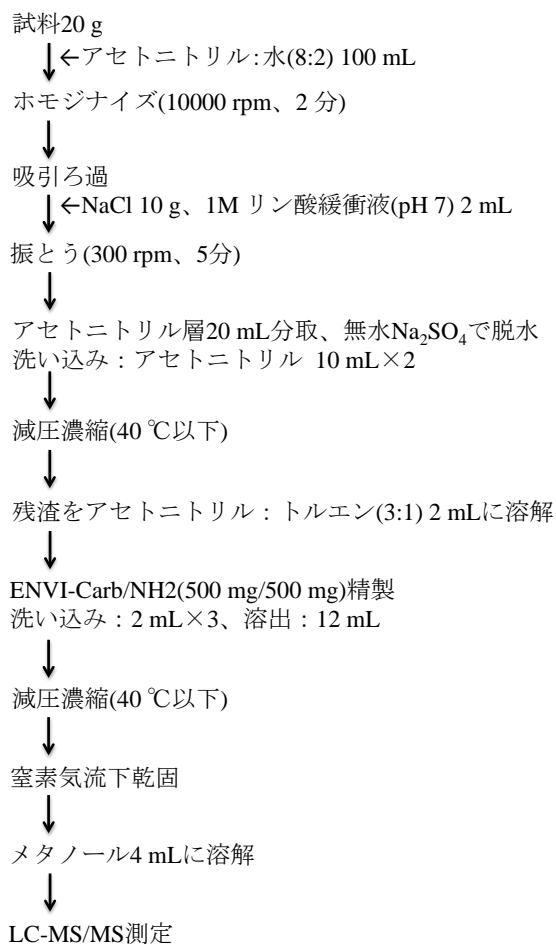


図 1 I-III, V-XII 群分析法

4・3 XIII 群分析法

均一化試料 20 g にアセトニトリル:水 (8:2) 100 mL を加え 2 分間ホモジナイズした。吸引ろ過し残渣と分離したろ液に NaCl 10 g、1M リン酸緩衝液 (pH 7) 2 mL を加え 5 分間振とうした。静置し二層分離させ、アセトニトリル層 20 mL を Sep- Pak Dry を連結した Bond Elute C18 に負荷・精製し全溶出液を減圧濃縮した。残渣をアセトニトリル:トルエン (3:1) 2 mL に溶解し、ENVI-Carb II/PSA でさらに精製した。全溶出液を減圧濃縮し、窒素気流下乾固した。残渣にメタノール 4 mL を加え超音波で溶解したものを試験溶液とした (図 3)。

4・4 XIV 群分析法

試料 20 g にアセトニトリル:水 (8:2) 100 mL、NaCl 10 g、1M リン酸緩衝液 (pH 7) 2 mL を加え 5 分間振とうした。静置し二層分離させ、アセトニトリル層 20 mL を無水硫酸ナトリウムで脱水し減圧濃縮した。窒素気流下乾固し、残渣にメタノール 4 mL を加え超音波で溶解したもの

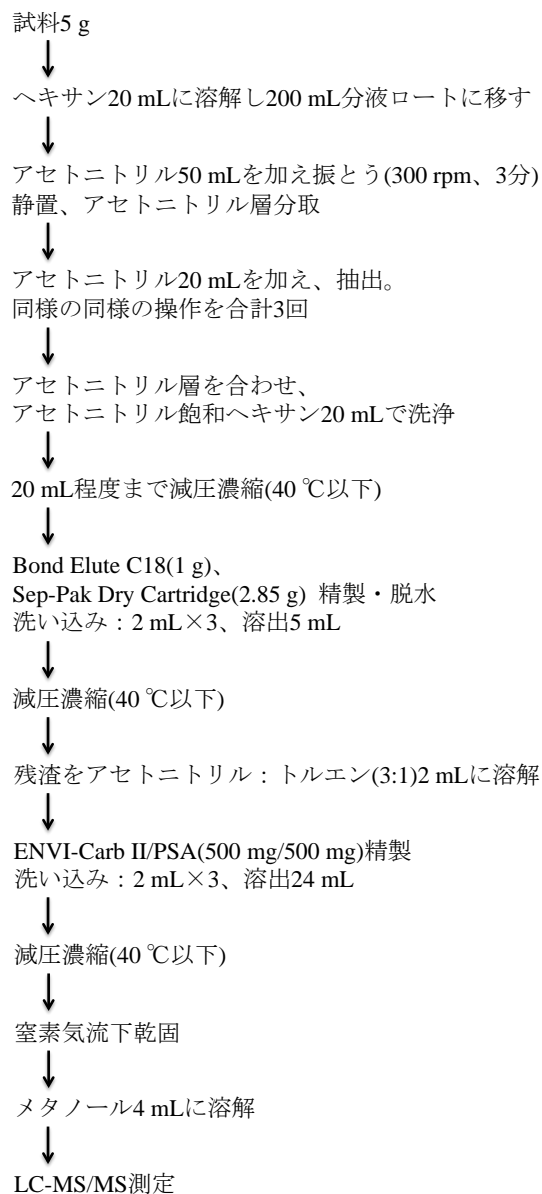


図 2 IV 群分析法

を試験溶液とした (図 4)。

5 定量下限値

分析データの信頼性を高めるためには定量下限値を把握することが重要となる。定量下限値の推定方法は様々あるが、本調査では次に示す 2 種類の方法で推定を試みた。

5・1 標準溶液の応答値の相対標準偏差からの推定

標準溶液の応答値の相対標準偏差からの推定は上水試験法 (2011 年度版)¹⁾ にも示されている方法で、要求される再現性を満たす応答値の最小濃度を定量下限値とするものである。

操作は、推定定量下限値付近の濃度を含む混合標準溶液

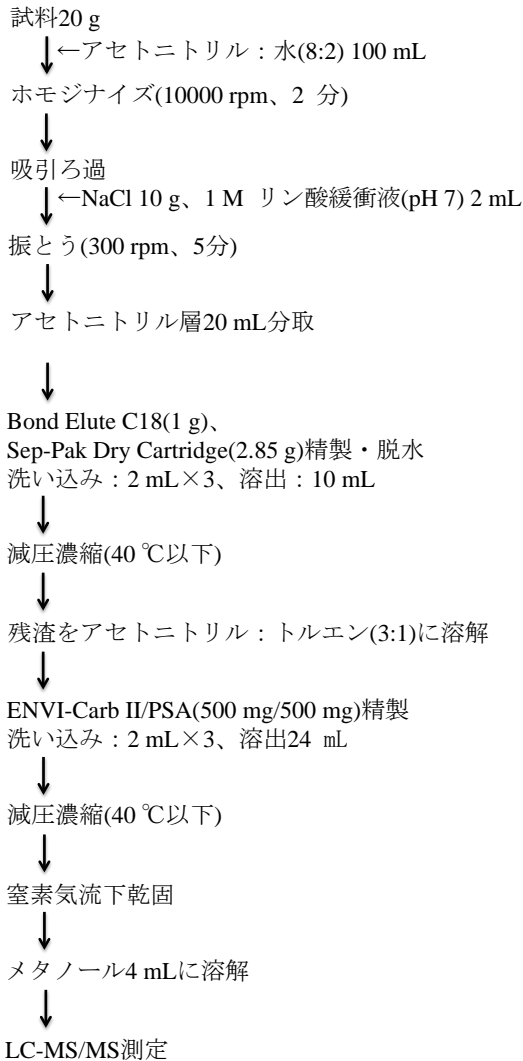


図3 XIII群分析法

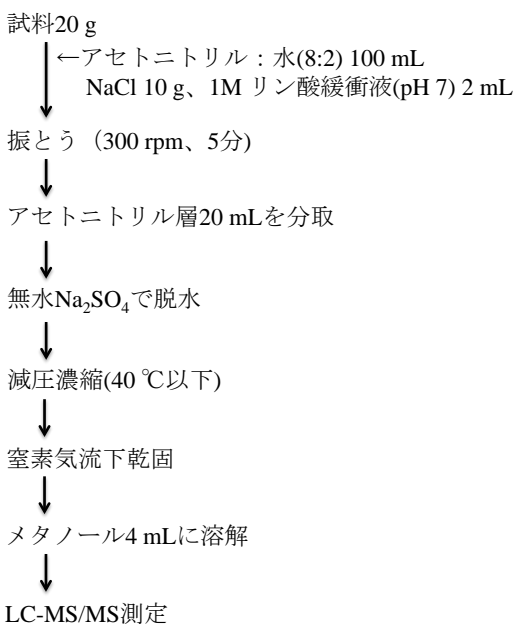


図4 XIV群分析法

(0.00001-0.1 ppm, 9点)を繰り返し6回ずつ測定し、各濃度について応答値から相対標準偏差(RSD)を求めた。濃度とRSDの回帰式からRSD=10%となる時の濃度を定量下限値と推定した。結果を表5に示す。

表5 標準溶液応答値からの推定定量下限値

農薬名	推定定量下限値(μg/mL)
アセタミプリド	0.00012
アゾキシストロビン	0.00024
ボスカリド	0.00036
クロチアニジン	0.00044
シアゾファミド	0.00036
シプロジニル	0.00039
フルフェノクスロン	0.0010
イマザリル	0.00046
イミダクロプリド	0.00040
ピラクロストロビン	0.00045
チアクロプリド	0.00014
チアメトキサム	0.00028

5・2 ブランク操作により調製した測定溶液のノイズの標準偏差からの推定

ブランク操作により調製した測定溶液のノイズの標準偏差からの推定は「食品中に残留する農薬等の摂取量調査実施要領」に記載されている方法である。

操作は、試験法別にブランク操作を行い、測定溶液を調製した。測定溶液をLC-MS/MSで測定し、目的とする農薬等に由来するピーク近傍(ピーク半値幅の10倍の範囲)のノイズを測定し、その幅(最大値と最小値の差)の2/5をノイズの標準偏差とした。ノイズの標準偏差の10倍の高さを与えるピークに相当する農薬等の濃度を定量下限値と推定した。結果を表6に示す。

表6 ノイズ標準偏差からの推定定量下限値

農薬名	推定定量下限値(μg/g)			
	I-III,V-VII群	IV群	XIII群	XIV群
アセタミプリド	0.000040	0.00025	0.00013	0.00020
アゾキシストロビン	0.000036	0.00014	0.000051	0.000038
ボスカリド	0.00011	0.00043	0.00021	0.00021
クロチアニジン	0.00012	0.0012	0.00034	0.00034
シアゾファミド	0.000089	0.00084	0.00017	0.00015
シプロジニル	0.00030	0.00062	0.00012	0.00023
フルフェノクスロン	0.000070	0.00040	0.00016	0.00014
イマザリル	0.00010	0.0014	0.00031	0.00029
イミダクロプリド	0.00019	0.00071	0.00032	0.00048
ピラクロストロビン	0.000082	0.00028	0.000073	0.00016
チアクロプリド	0.000052	0.00044	0.000042	0.00015
チアメトキサム	0.000049	0.00073	0.00023	0.00017

5・3 定量下限値の設定

2種類の方法で求めた推定定量下限値を比較した結果、最大で11.6倍の差があることが明らかとなった。分析データの信頼性を優先し、2つの推定定量下限値を比較し値の大きい方を定量下限値として設定した。本調査で用いた定量下限値を表7に示す。

表 7 本調査で用いた推定定量下限値

農薬名	推定定量下限値(μg/g)			
	I-III,V-VII群	IV群	XIII群	XIV群
アセタミプリド	0.000094	0.00038	0.00013	0.00020
アゾキシストロビン	0.00020	0.00078	0.00020	0.00020
ボスカリド	0.00029	0.0012	0.00029	0.00029
クロチアニジン	0.00035	0.0014	0.00035	0.00035
シアゾファミド	0.00029	0.0012	0.00029	0.00029
シプロジニル	0.00031	0.0012	0.00031	0.00031
フルフェノクスロン	0.00081	0.0032	0.00081	0.00081
イマザリル	0.00036	0.0015	0.00036	0.00036
イミダクロプリド	0.00032	0.0013	0.00032	0.00048
ピラクロストロビン	0.00036	0.0014	0.00036	0.00036
チアクロプリド	0.00011	0.00046	0.00011	0.00015
チアメトキサム	0.00023	0.00090	0.00023	0.00023

6 結果及び考察

6・1 添加回収率

各食品群について行った添加回収試験の結果を表 8 に示す。添加濃度は各農薬の試料中濃度が 0.01 μg/g となるように調製した。VII 群、XI 群、XIV 群については 3 試行で添加回収試験を行い、その他の群は 1 試行で行った。

全体の回収率は 23.9-131.1 % であり、XIII 群（調味料・香辛料類）は回収率が低い傾向が見られた。原因として香辛料に含まれる香り成分や辛味成分などの複雑なマトリックス成分に加え、カレールウやマヨネーズなどに含まれる多量の脂質成分の影響が考えられた。

6・2 一日摂取量

I-XIV 群の試料について残留農薬を調査した結果を表 9 に示す。測定の結果、III 群（砂糖・菓子類）、VI 群（果実類）、VII 群（緑黄色野菜）、VIII 群（淡色野菜・きのこ類・海藻類）から合計 7 種類（アセタミプリド、アゾキシストロビン、ボスカリド、クロチアニジン、イミダクロプリド、ピラクロストロビン、チアメトキサム）の農薬が検出された。検出された各農薬について推定一日摂取量を算出し、一日摂取許容量（ADI）に対する割合を求めた結果、0.0025-0.13 % と低い値であった。

一方で、添加回収率が許容範囲（70-120 %）を外れた項目における ADI との比較は下記のように行った。試料中から検出された農薬については添加回収率を用いて定量値の補正を行い、不検出であった農薬については厚生労働省の調査と同様に推定定量下限値の 20 % の濃度で農薬が残留していると仮定した³⁾。その結果、両推定値を合算した一日摂取量の ADI に対する割合は 0.0051-0.37 % と低い値であった。

7 まとめ

トータルダイエツト試料中の 12 種類の農薬分析法、定量下限値の設定、一日摂取量を調査した。分析法は食品群の性質に合わせ 4 種類の分析法を検討し調査に用いた。定

量下限値は異なる 2 種類の方法で推定を行い、化合物により最大で 11.6 倍の差が認められた。トータルダイエツト試料の分析の結果、4 種類の食品群から合計 7 種類の農薬が検出された。検出された各農薬の ADI に対する一日摂取量の割合は最大で 0.13 %、回収率等で補正した場合でも最大で 0.37 % であり、健康に害を及ぼす農薬が残留しているとは考えられなかった。

人が摂取する食品の種類や量は地域により異なることが知られているため、地域に合わせたトータルダイエツト試料を用いて一日摂取量を把握することは、食の安全を評価する上で重要であり今後も継続していくことが必要である。一方で日本の食生活は非常に多様化しており、同じ地域でも世代間の食生活の違いは大きいと考えられる。世代を考慮した残留農薬の摂取量調査についても今後の検討が必要である。

文献

- 1) 日本水道協会：上水試験法2011年版 総説編、p75-76
- 2) 厚生労働省ホームページ：平成26年度 国民健康・栄養調査
http://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/kenkou_eiyuu_chousa.html
- 3) 厚生労働省ホームページ：平成26年度 食品中の残留農薬等の一日摂取量調査結果
<http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzentu/0000115140.pdf>

表8 食品群別添加回収率

農薬名	食 品 群													
	I	II	III	IV	V	VI	VII (ave.)	VIII	IX	X	XI (ave.)	XII	XIII	XIV (ave.)
アセタミプリド	115.6	115.2	100.2	111.6	116.0	119.5	96.5	35.4	102.3	122.7	111.0	109.3	65.9	110.8
アゾキシストロビン	111.3	121.4	117.4	103.9	123.5	120.1	110.8	119.4	122.3	126.5	113.6	121.0	75.4	113.7
ボスカリド	108.0	97.3	93.5	74.4	106.3	110.3	29.1	94.9	109.6	87.9	71.3	122.9	24.6	123.6
クロチアニジン	120.9	50.7	82.3	130.6	104.7	110.1	76.3	106.8	61.7	115.3	113.7	127.6	36.4	115.4
シアゾファミド	89.3	111.4	92.9	56.6	97.4	97.7	85.2	104.1	99.9	103.4	71.5	107.0	35.9	100.4
シプロジニル	117.9	125.6	108.7	105.9	110.9	122.9	96.1	114.5	127.0	93.8	86.3	106.1	66.4	89.5
フルフェノクスロン	89.8	114.8	75.0	23.9	96.3	86.9	84.6	115.5	126.0	125.4	72.8	91.9	33.8	57.0
イマザリル	113.3	111.9	92.8	53.7	130.7	107.1	94.8	88.8	125.2	131.1	105.3	109.4	71.8	111.7
イミダクロプリド	108.7	96.8	99.0	111.8	115.9	116.9	101.2	61.9	69.0	121.9	110.7	118.8	44.5	93.1
ピラクlostロビン	114.7	123.0	113.9	84.3	112.8	120.6	50.6	108.3	123.1	114.9	80.9	120.5	36.4	122.3
チアクロプリド	116.2	114.8	101.9	116.8	116.3	121.9	97.3	108.0	100.2	125.0	115.3	113.5	73.8	115.4
チアメトキサム	109.7	86.8	60.4	84.2	105.6	111.6	99.9	94.6	78.3	70.3	93.7	118.0	27.4	99.5

回収率 (%)

表9 農薬の推定一日摂取量とADI比

農薬名	検出食品群	推定一日摂取量	一日摂取許容量	ADI比
		(μg)	($\mu\text{g/day}$) ^{a)}	(%)
アセタミプリド	VI, VII	0.27	3777.2	0.0071
アゾキシストロビン	VII, VIII	0.24	9576	0.0025
ボスカリド	VI, VII	2.5	2340.8	0.11
クロチアニジン	VII, VIII	2.5	5160.4	0.048
イミダクロプリド	III	0.31	3032.4	0.010
ピラクlostロビン	III, VII	0.58	1808.8	0.032
チアメトキサム	VIII	1.2	957.6	0.13

a) 体重53.2 kgとして算出²⁾