

兵庫県民の残留農薬の一日摂取量調査研究 —マーケットバスケット方式による2003～2006年度の結果—

吉岡直樹* 秋山由美 松岡智郁

Daily Intake of Pesticide Residues in Hyogo Prefecture —in Fiscal Years 2003-2006 by Market Basket Method—

Naoki YOSHIOKA*, Yumi AKIYAMA and Tomofumi MATSUOKA

*Life Science Division, Hyogo Prefectural Institute of Public Health
and Environmental Sciences, 2-1-29, Arata-cho,
Hyogo-ku, Kobe 652-0032, Japan*

I はじめに

県民が食品に残留する農薬を、日常の食事を通してどの程度摂取しているかを調査する目的で、2003年度から2006年度にかけて1年に1回、計4回の摂取量調査を行った。調査は、食品摂取統計に基づいて全食品を市場で購入し、それぞれ一般的な調理法で調理した後、食品群毎にまとめて有害物質等を分析するというマーケットバスケット方式で行った。この方法で調製した試料について、約400種類の農薬を測定し、検出された農薬の濃度から、食物経由の農薬一日摂取量を推定した。

また、その値を慢性毒性の指標である一日摂取許容量(ADI)および急性毒性の指標である急性参照値(ARfD)と比較したので報告する。

II 方 法

1. 試料

厚生労働省の国民健康・栄養調査¹⁻⁴⁾では、全食品を

健康科学部

* 別刷請求先：〒652-0032 神戸市兵庫区荒田町2-1-29

兵庫県立健康環境科学研究所センター

健康科学部 吉岡直樹

100種類に分類し、1人あたりの食品類別一日摂取量が集計されている。そこで、100食品類の中からそれぞれ1～3種ずつ選んだ食品を、神戸市内の量販店で購入した。表1には、年度毎に調査対象とした食品の数を示した。

表1 調査に用いた食品数と測定農薬数

年 度	対象食品数	測定農薬数
2003	202	326
2004	185	398
2005	174	409
2006	174	457

各食品は、皮むき・加水などの前処理後、国民健康・栄養調査の地域ブロック別摂取量表の近畿Iブロック(兵庫県・大阪府・京都府)の一日摂取量に従って計量し、加熱等通常の調理方法により処理した後、I群～XIII群の13群に分けてホモジナイズし、分析用試料とした。なお、XIV群の飲料水は兵庫県立健康環境科学研究所センター(兵庫庁舎)の水道水を用いた。

一例として2006年度調査の各食品群の内容を表2に示した。

2. 調査対象農薬

調査年度毎の測定農薬数を表1に示し、また2006年度

調査で測定した農薬名を表3に示した。

3. 試薬および試液

農薬標準品は、和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、関東化学(株)、Dr.Ehrenstorfer社、Riedel-de Haën社製の残留農薬試験用の農薬標準品を用いた。ODSおよびPSAミニカラムは、IST社製ISOLUTEを用いた。アセトニトリル、アセトンおよびn-ヘキサンは和光純薬工業(株)製残留農薬・PCB試験用、その他は試薬特級を用いた。HPLC移動相として、和光純薬工業(株)製高速液体クロマトグラフ用アセトニトリルを用いた。

4. 装置および分析条件

4.1 GC/MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) による測定条件

装置 : Agilent 6890GC + 5973 inert MS
 カラム : HP-5MS (30 m×0.25 mm i.d., 膜厚0.25 μm) (未コーティングのキャピラリーカラム(0.25 mm i.d.) 約50 cmをプレカラムとして接続)
 カラム温度 : 70°C (3 min)→30°C/min→160°C (0 min)→2.5°C/min→200°C (0 min)→8°C/min→300°C (5 min) , 注入口温度 : 250°C,
 インターフェイス温度 : 280°C, イオンソース温度 : 230°C, 四重極温度 : 150°C
 キャリアガス(He)圧力プログラム : 40 psi(1 min)→17 psi 定圧モード
 (リテンションタイムロッキングを活用, 注入時流量 5.4 mL/min, 分析時流量1.8→0.7 mL/min)
 注入量 : 4 μL (スプリットレス注入法), パージオフ時間 : 1 min, イオン化電圧 : 70 eV
 スキャン範囲及びスキャン速度 : m/z 50-550 (2.9

cycles/sec)

4.2 LC/MS (液体クロマトグラフ質量分析計) による測定条件

装置 : Agilent 1100 MSD (SL)
 カラム : Spelco Ascentis C18 (100 mm×3.0 mm, 3 μm) + guard (10 mm, 3.0 mm, 3 μm)
 移動相 : アセトニトリル-10mM酢酸アンモニウム [(15:85)→(95:5)] / 16 min + (95:5) 9 min
 流量 : 0.5 mL/min, カラム温度 : 40°C,
 注入量 : 試験溶液 (アセトニトリル) 4 μL + 水16 μL
 インジェクションループ内でピストンを動かし混合 (5回) 後, 注入
 イオン化法およびキャピラリー電圧 : ESI (Positive, 4000 V), (Negative, 3500 V)
 ネブライザーガス : 50 psi, 乾燥ガス : 10 L/min (350°C)
 フラグメンター電圧 : 100 V, 200 V
 スキャン範囲及びスキャン速度 : m/z 50-950 (0.98 cycles/sec)

5. 試験溶液の調製

農産物の残留農薬試験で用いている多成分一斉分析法⁵⁾をもとに、各食品群に含まれる脂質等の共存物質に応じて調製法を一部変更した。各食品群別の調製法を図1に示した。調製した試験溶液をGC/MSおよびLC/MSにより分析した。定量限界は、すべての農薬について0.01 μg/gであった。

表2 2006年度調査の各食品群の内容

食品群	一日摂取量	食品例
I群	米・加工品	323.7 g 白米、玄米、餅、ビーフン等
II群	小麦・いも・種実類	177.7 g 小麦粉、パン、うどん、スパゲッティ、そば、ポテトチップス、ピーナツバター等
III群	砂糖・甘味料・菓子類	33.5 g 砂糖、はちみつ、和菓子、ケーキ、チョコレート、キャンデー等
IV群	油脂類	10.7 g バター、マーガリン、サラダ油、オリーブ油、ラード等
V群	豆類	57.3 g 大豆、きな粉、豆腐、油揚げ、納豆、豆乳、あん等
VI群	果実類	114.7 g いちご、みかん、バナナ、リンゴ、マーマレード、果汁飲料等
VII群	緑黄色野菜	91.8 g トマト、にんじん、ほうれん草、ピーマン、野菜ジュース等
VIII群	その他の野菜・きのこ・藻類	173.0 g キャベツ、きゅうり、大根、たまねぎ、はくさい、漬物、しいたけ、のり等
IX群	嗜好飲料類	696.8 g 日本酒、ビール、ワイン、焼酎、茶、コーヒー、ココア等
X群	魚介類	90.4 g あじ、さば、さけ、たい、まぐろ、貝、いか、たこ、えび、かに、蒲鉾等
XI群	肉・卵類	117.6 g 牛肉、豚肉、鶏肉、ハム、ソーセージ、鶏卵等
XII群	乳類	130.5 g 牛乳、チーズ、アイスクリーム、ヨーグルト等
XIII群	調味料・香辛料・補助栄養素・特定保健用食品	113.0 g ソース、しょうゆ、食塩、マヨネーズ、味噌、ケチャップ、とうがらし等
XIV群	水	600.0 g 飲料水(水道水)

表 3 2006年度調査における測定農薬

有機リン系農薬 (83種)

EPN, acephate, anilofos, azamethiphos, azinphosmethyl, bensulide, bromophos, bromophosethyl, butamifos, cadusafos, carbophenothion, chlorethoxyfos, chlorfenvinphos(-E, -Z), chlorpyrifos, chlorpyrifosmethyl, coumaphos, cyanofenphos, cyanophos, demeton-S-methyl, diazinon, dichlofenthion, dichlorvos, dicrotophos, dimethoate, dimethylvinphos(-E, -Z), dioxathion, disulfoton, edifenphos, ethion, ethoprophos, etrimfos, famphur, fenamifos, fenchlorphos, fenitrothion, fensulfothion, fenthion, fonofos, formothion, fosthiazate, iprobenfos, isazofos, isocarbophos, isofenphos, isoxathion, malathion, mecarbam, methacrifos, methamidophos, methidathion, mevinphos, monocrotophos, naled, omethoate, parathion, parathionmethyl, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, phoxim, piperophos, pirimiphosmethyl, profenofos, propaphos, propetamphos, prothiofos, pyraclofos, pyrazophos, pyridaphenthion, quinalphos, salithion, sulprofos, temephos, terbufos, tetrachlorvinphos, thiometon, tolclofosmethyl, triazophos, tribuphos, trichlorfon, vamidothion

有機塩素系農薬 (38種)

2,4-D butoxyethyl, 2,4-D ethyl, 2,4-D isopropyl, 1,1-dichloro-2,2-bis(4-ethylphenyl) -ethane, BHC(α -, β -, γ -, δ -), DCIP, DDT(*p,p'*-, *o,p'*-), aldrin, aramite, captafol, captan, chlorbenside, chlordane, chlorfenson, chlorbenzilate, chloroneb, chlorthal-dimethyl, dichlobenil, diclofop-methyl, dicloran, dicofol, dieldrin, endosulfan(α -, β -), endrin, folpet, heptachlor, heptachlor epoxide (*endo*, *exo*), hexachlorobenzene, indanofan, methoxychlor, mirex, nonachlor, phthalide, quintozone, spirodiclofen, tecnazene, tetradifon, tridiphane

N-メチルカーバメート系農薬 (18種)

XMC, aldicarb, bendiocarb, carbaryl, carbofuran, ethiofencarb, fenobucarb, furathiocarb, isoprocarb, methiocarb, methomyl, metolcarb, oxamyl, promecarb, propoxur, terbucarb, thiodicarb, xylycarb

含窒素系農薬 (274種)

EPTC, N-(2-ethylhexyl)-8,9,10-trinorborn-5-ene-2,3-dicarboximide, abamectin, acetamiprid, acetochlor, acibenzolar-S-methyl, alachlor, alldochlor, alloxydim-Na, ametryn, amitraz, atrazine, azaconazole, azoxystrobin, barban, benalaxyl, benfluralin, benomyl, benoxacor, benzofenap, bifenazate, bifenox, bitertanol, boscalid, bromacil, bromobutide, bupirimate, buprofezin, butachlor, butafenacil, butoxydim, butylate, cafenstrole, carbendazim, carbetamide, carboxin, carfentrazone-ethyl, carpropamid, chlomethoxyfen, chlorbufam, chlorfenapyr, chlorfluazuron, chloridazon, chlornitrofen, chloroxuron, chlorpropham, chlortoluron, chlozolinate, chromafenozide, cinidonethyl, clethodim, clodinafop-propargyl, clofentezine, clomazone, clomeprop, cloquintocet-mexyl, clothianidin, cumyluron, cyanazine, cyazofamid, cycloate, cycloxydim, cyflufenamid, cyhalofopbutyl, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, desmedipham, di-allate, dichlofluanid, dichlormid, diclobutrazol, diclocymet, diethofencarb, diethyltoluamide, difenoconazole, diflubenzuron, diflufenican, dimepiperate, dimethametryn, dimethenamid, dimethirimol, dimethomorph, dinotefuran, diphenamid, diphenylamine, dipropyl isocinchomeronate, dithiopyr, diuron, dymron, emamectin, epoxiconazole, esprocarb, ethalfluralin, ethiprole, ethoxyquin, ethychlozate, etobenzanid, etoxazole, etridiazole, famoxadone, fenarimol, fenbuconazole, fenamidone, fenothiocarb, fenoxanil, fenoxapropethyl, fenoxycarb, fenpropimorph, fenpyroximate, fentrazamide, ferimzone (-E, -Z), fipronil, flamprop-methyl, fluacrypyrim, fluazuron, fludioxonil, flufenacet, flufenoxuron, flufenpyrethyl, flumeturon, flumiclorac-pentyl, flumioxazin, fluquinconazole, fluridone, flusilazole, fluthiacet-methyl, flutolanil, flutriafol, furametpyr, furilazole, hexaconazole, hexaflumuron, hexazinone, hexythiazox, imazalil, imazamethabenz-methyl, imibenconazole, imidacloprid, inabenfide, indoxacarb, iprodione, iprovalivarb, isoproturon, isouron, isoxadifenethyl, isoxaflutole, kresoximmethyl, lactofen, lenacil, linuron, lufenuron, mefenacet, mefenpyr-diethyl, mefenoxam, mepanipyrim, mepronil, metalaxyl, metamitron, methabenzthiazuron, methoxyfenozide, methyl-dymron, metoconazole, metolachlor, metominostrobin(-E, -Z), metribuzin, milbemectin, molinate, monolinuron, myclobutanil, naphthylacetamide, naproanilide, napropamide, nitenpyram, nitrpyrin, nitrofen, nitrothal-isopropyl, norflurazon, novaluron, oryzarin, oxabetrinil, oxadiargyl, oxadiazon, oxadixyl, oxaziclomefone, oxpoconazole fumarate, oxycarboxin, oxyfluorfen, paclobutrazol, pebulate, penconazole, pencycuron, pendimethalin, pentoxazone, phenmedipham, picolinafen, pirimicarb, pretilachlor, probenazole, prochloraz, procymidone, prometryn, propachlor, propamocarb, propanil, propaquizafop, propazine, propham, propiconazole, propyzamide, pymetrozine, pyraclostrobin, pyraflufenethyl, pyrazolate, pyrazoxyfen, pyributicarb, pyridaben, pyridaryl, pyrifenoxy(-E, -Z), pyrifenthiol, pyrifluralid, pyrimidifen, pyriminobacmethyl(-E, -Z), pyriproxyfen, pyroquilon, quinochloramine, quinoxyfen, quizalofopethyl, quizalofop-P-tefuryl, sethoxidim, siduron, simazine, simeconazole, simetryn, swep, tebuconazole, tebufenozide, tebufenpyrad, tebuthiuron, teflubenzuron, tepraloxydim, terbacil, terbuthylazine, terbutryn, tetraconazole, thenylchlor, thiabendazole, thiacloprid, thiamethoxam, thiazopyr, thifluzamide, thiobencarb, thiocyclam, thiophanate, thiophanate-methyl, tiadinil, tiamulin, tolfenpyrad, tolylfluanid, tralkoxydim, tri-allate, triadimefon, triadimenol, trichlamide, tricyclazole, trifloxystrobin, triflumizole, triflumuron, trifluralin, triforine, triticonazole, uniconazole P, vinclozolin, zoxamide

ピレスロイド系農薬 (25種)

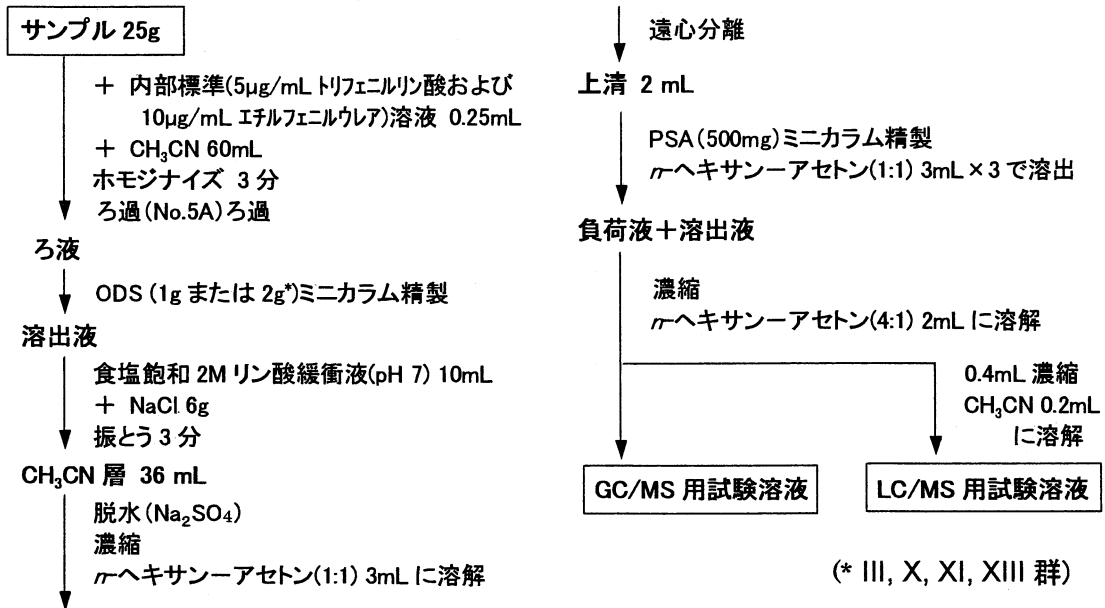
acrinathrin, allethrin, bifenthrin, bioallethrin, bioresmethrin, cycloprothrin, cyfluthrin, cyhalothrin, cypermethrin, deltamethrin, ethofenprox, fenpropathrin, fenvalerate, flucythrinate, fluvalinate, halfenprox, imiprothrin, permethrin, phenothrin, pyrethrins, resmethrin, silafluofen, tefluthrin, tetramethrin, tralomethrin

その他 (19種)

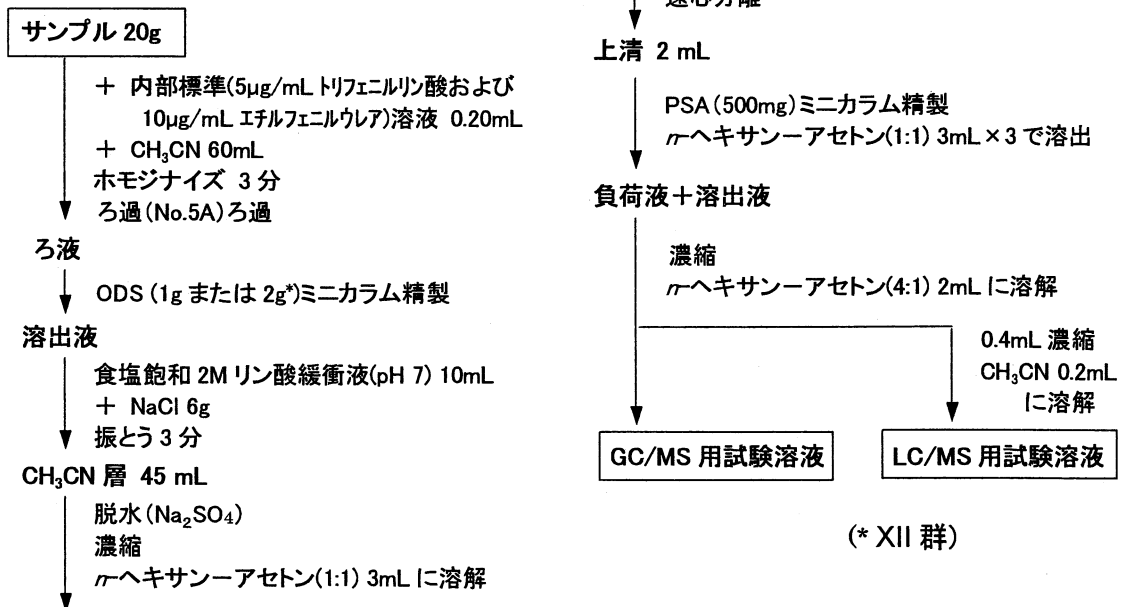
2,6-diisopropyl-naphthalene, MCPA-methyl, MCPB-ethyl, benfuresate, benzobicyclon, bromopropylate, cinmethylin, dimethipin, diofenolan, diphenyl, ethofumesate, isoprothiolane, metaldehyde, phenothiol, piperonyl butoxide, prohydrojasmon, methoprene, o-phenylphenol, propargite

図1 試験溶液の調製法

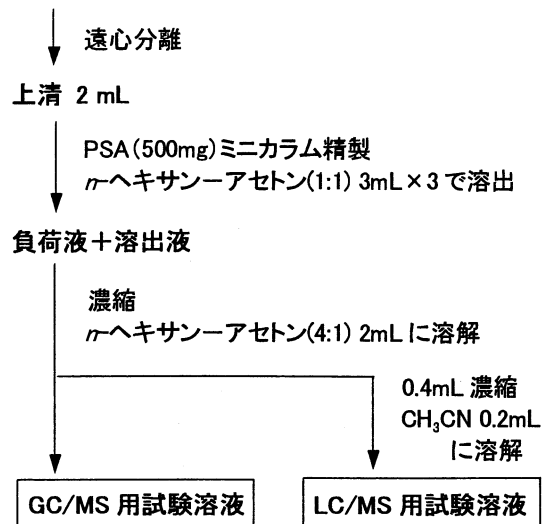
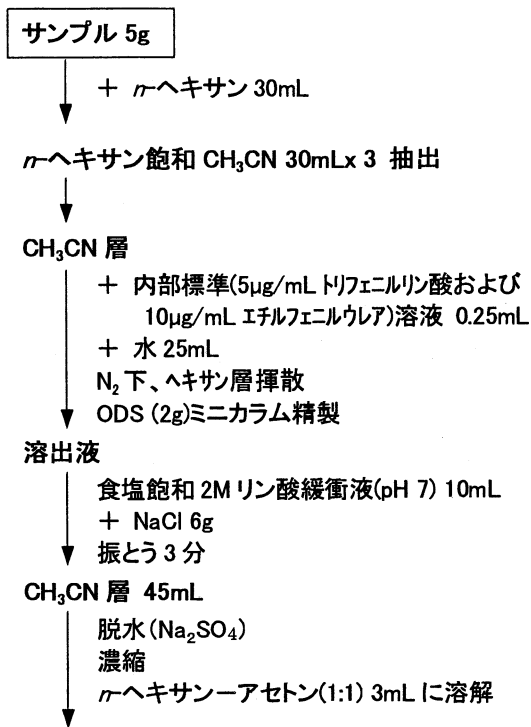
(i) I~III, V~VIII, X, XI, XIII 群



(ii) IX, XII 群



(iii) IV群



III 結果および考察

4年間の調査で、0.01μg/g以上検出された農薬を表4に示した。I~XIV食品群中、2003年度は4農薬が検出され、2004、2005、2006年度は、それぞれ、5農薬、8農薬、3農薬が検出された。

検出農薬数の多い順に群別で見ると、VII群(緑黄色野菜)から7農薬(アセタミプリド、メソミル、ファモキサド、イミダクロプリド、トリフルミゾール、フルフェノクスロン、ニテンピラム)、VI群(果実類)から5農薬(エンドスルファンサルフェート、カルベンダジム、イマザリル、イミダクロプリド、チアベンダゾール)、VIII群(その他の野菜・きのこ・藻類)から5農薬(プロシミドン、クロルフェナピル、フェンバレレート、インドキサカルブ、カルベンダジム)、II群(小麦・いも・種実類)から、のべ2農薬(クロルプロファミン)、XI群(肉・卵類)から1農薬(エトキシキン)が検出された。

また、I群(米・加工品)、III群(砂糖・甘味料・菓子類)、IV群(油脂類)、V群(豆類)、IX群(嗜好飲料類)、X群(魚介類)、XII群(乳類)、XIII群(調味料・香辛料・補助栄養素・特定保健用食品)、XIV群(水)の9群については、4年間にわたり残留濃度0.01μg/g以上の農薬は検出されなかった。

検出された農薬のうち、II群のクロルプロファミン(除草剤・発芽防止剤)はポテトチップスの原料であるばれいしょ、VI群のイマザリルおよびチアベンダゾール(防かび剤)はオレンジ、XI群のエトキシキン(抗酸化剤・成長調整剤)は家畜飼料由来の可能性が高いと推測された。

農薬の一日摂取量は、各食品群の分析値と食品一日摂取量から推定した。これを体重50kgの人のADIおよびA

(iv) XIV群

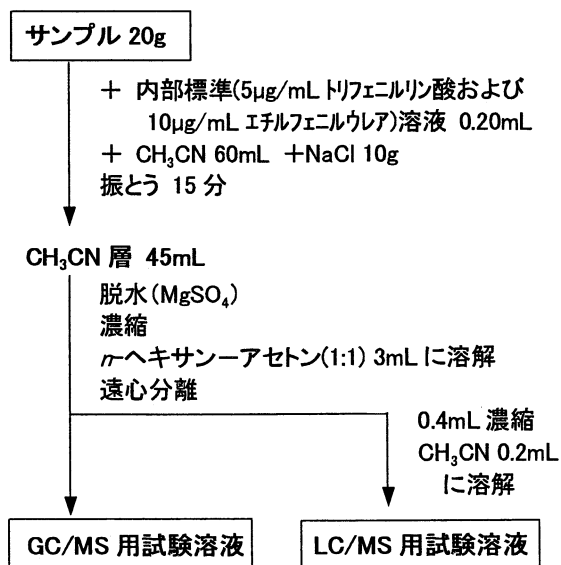


表4 検出された農薬と対ADIおよび対ARfD比

年度	食品群	農薬	濃度 ($\mu\text{g/g}$)	一日摂取量 ($\mu\text{g/日}$)	ADI ($\text{mg}/50\text{kg/日}$)	対ADI比 (%)	ARfD ($\text{mg}/50\text{kg/日}$)	対ARfD比 (%)	ADI出典	ARfD出典
2003	VI	Endosulfan sulfate	0.021	2.25	0.3	0.75	1	0.23	JMPR(1998)	JMPR (1998)
	VII	Acetamiprid	0.031	2.86	3.3	0.09	5	0.06	日本	オーストラリア(2001)
	VII	Methomyl	0.016	1.48	1	0.15	1	0.15	JMPR(2001)	JMPR(2001)
	VIII	Procymidone	0.014	2.52	5	0.05	1.5	0.17	JMPR(1989)	オーストラリア(2003)
合計						1.04 %		0.60 %		
2004	II	Chlorpropham	0.019	4.03	2.5	0.16	25	0.02	JMPR(2005)	JMPR(2005)
	VI	Carbendazim	0.017	2.24	1.5	0.15	25	0.009	JMPR(1995)	JMPR(2005)
	VII	Famoxadone	0.033	3.14	0.3	1.05	30	0.01	JMPR(2003)	JMPR(2003)
	VII	Imidacloprid	0.455	43.24	3	1.44	20	0.22	JMPR(2001)	JMPR(2001)
	VII	Triflumizole	0.024	2.28	0.925	0.25			日本	
合計						3.05 %		0.25 %		
2005	II	Chlorpropham	0.011	2.11	2.5	0.08	25	0.008	JMPR(2005)	JMPR(2005)
	VI	Imazalil	0.022	2.57	1.5	0.17	2.5	0.10	JMPR(2000)	JMPR(2005)
	VI	Imidacloprid	0.010	1.17	3	0.04	20	0.006	JMPR(2001)	JMPR(2001)
	VI	Thiabendazole	0.019	2.19	5	0.04	50	0.004	JMPR(1997)	JMPR(2006)
	VII	Flufenoxuron	0.095	8.77	1.85	0.47			日本	
	VIII	Chlorfenapyr	0.031	5.67	1.3	0.44			日本	
	VIII	Fenvalerate	0.024	4.40	1	0.44			JMPR(1986)	
	VIII	Indoxacarb	0.012	2.26	0.5	0.45	5	0.65	JMPR(2005)	JMPR(2005)
合計						2.14 %		0.17 %		
2006	VII	Nitenpyram	0.012	1.00	26.5	0.004			日本	
	VIII	Carbendazim	0.011	1.97	1.5	0.13	25	0.008	JMPR(1995)	JMPR(2005)
	XI	Ethoxyquin	0.011	1.07	0.25	0.43	25	0.004	JMPR(2005)	JMPR(2005)
合計						0.56 %		0.01 %		

JMPR: Joint Meeting on Pesticide Residues (FAO/WHO合同残留農薬専門家会議)で設定された値

日本: 食品衛生調査会または食品安全委員会が設定した値

オーストラリア: オーストラリア政府が設定した値

RfDと比較すると、各農薬について、ADIに対して0.004~1.44%、ARfDに対して0.004~0.23%であった。また、ADIおよびARfDが設定されている農薬について、年度毎に、対ADIおよび対ARfD比を単純合計しても、ADIで3%以下、ARfDで0.6%以下という低いレベルであり、調査対象とした農薬に関しては、慢性および急性毒性の点から見て、健康への影響はないものと考えられた。

IV まとめ

2003~2006年度にかけて、1年に1回、計4回、マーケットバスケット方式を用い、約400種農薬について食物経由の一日摂取量調査を行った。その結果、2003年度は4農薬が検出され、2004、2005、2006年度は、それぞれ

5農薬、8農薬、3農薬が検出された。これら農薬について一日摂取量を算出し、体重50kgの人のADIおよびARfDと比較したところ、年度毎の対ADIおよび対ARfD比の合計がADIで3%以下、ARfDで0.6%以下であり、健康への影響はないものと考えられた。

文 献

- 1) 厚生労働省:平成12年国民栄養調査(2002)
- 2) 厚生労働省:平成13年国民栄養調査(2003)
- 3) 厚生労働省:平成15年国民健康・栄養調査(2005)
- 4) 厚生労働省:平成16年国民健康・栄養調査(2006)
- 5) 秋山由美:GC/MS, LC/MSを用いた農産物中の残留農薬の一斉分析法, 今月の農業, 51, 50-55(2007)