

# 埼玉県における食品残留農薬一日摂取量実態調査 (平成 25~29 年度)

吉田早耶香 今井浩一 大坂郁恵 吉田栄充 石井里枝

Investigations on Daily Dietary Intake of Pesticide Residues in Saitama Prefecture (2013.4-2018.3)

Sayaka Yoshida, Koichi Imai, Ikue Osaka, Terumitsu Yoshida, Rie Ishii

## はじめに

国民が日常の食事を介してどの程度の量の農薬を摂取しているかを把握し食品の安全性を確認する目的で、厚生労働省では全国の自治体に参加を呼びかけ、食品残留農薬等一日摂取量実態調査を行っている。当該調査は国民健康・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り実施している。各自治体は小売店から食品を購入し、通常の食事と同様の方法で調理した後、食品群摂取量をもとに食品群ごとに試料を調製し、調査対象農薬を調査し、実際の摂取量を把握しようとするものである。

当所では平成 20 年以来、マーケットバスケット調査方式に基づく食品残留農薬等一日摂取量実態調査を実施している。今回、平成 25~29 年度の 5 年間に実施した結果について、検出された農薬の一日摂取量及び一日摂取許容量 (Acceptable Daily Intake : ADI) を比較し、安全性評価を行ったので、その調査結果の概要について報告する。

## 方法

### 1 調査期間

平成 25 年 10 月~平成 30 年 2 月

### 2 調査対象食品

「食品に残留する農薬等の摂取量調査実施要領」に記載の国民健康・栄養調査<sup>1)</sup>の関東 I ブロック (埼玉県,千葉県,東京都,神奈川県)の食品群別摂取量に基づき、I ~ X III 群それぞれの食品を食品群分類表 (表 1) のとおり埼玉県内の小売店で購入した。表 1 に平成 29 年度の例を示す。また、それぞれの食品の可食部を一日あたりの摂取量に応じて秤量し、それぞれの食品の一般的な調理方法により、煮たり、焼いたり、茹でる等の調理を施し、粉碎、均一化したものを食品群ごとに分析用試料とした。XIV 群については、埼玉県衛生研究所の水道水を 15 分間流した後に 600 mL を採取したものを試料とした。

表 1 平成 29 年度調査対象食品群と一日摂取量

群	食品分類	一日摂取量 (g)*
I	米・米加工品	303.20
II	小麦粉類・パン類・その他の穀類	176.80
III	砂糖・甘味料類・菓子類	35.00
IV	バター・その他の油脂類	11.59
V	豆類	54.60
VI	生果・果汁	110.06
VII	トマト・ピーマン・その他の緑黄色野菜	104.70
VIII	淡色野菜・きのこ・海藻類	199.60
IX	日本酒・ビール・その他の嗜好飲料	601.40
X	魚介類	67.00
X I	肉類・卵類	124.30
X II	乳類	132.61
XIII	調味料	93.60
XIV	飲料水	600.00
合 計		2614.46

\*平成23~25年度 国民健康・栄養調査  
(関東 I ブロック食品群別摂取量の平均値)

### 3 調査対象農薬

調査対象農薬は、自治体及び検疫所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のうち比較的検出頻度の高い農薬から 12 農薬を選択し、対象とした (表 2)。

表 2 各年度ごとにおける調査対象農薬\*

農 薬 名	平成25年	平成26年	平成27年	平成28年	平成29年
アゾキシストロビン	○	○	○	○	○
エトフェンブロックス	○	○	○	○	○
クレソキシムメチル	○	○	○	○	○
クロルピリホス	○	○	○	○	○
クロルフェナピル	○	○	○	○	○
シベルメトリン	○	○	○	—	—
トルフェンピラド	○	—	—	—	—
フェンプロパトリン	○	○	○	○	○
プロシミドン	○	○	○	○	○
ベルメトリン	○	○	○	○	○
メタラキシル	○	○	○	○	○
メチダチオン	○	○	○	○	—

\*○:実施, —:未実施

4 試薬等

各農薬標準品：和光純薬工業(株)製の残留農薬試験用及び Dr.Ehrens.GmbH 社製を用いた。

標準原液：各標準品 5~10 mg を精秤し、アセトンに溶解して 1000 µg/mL としたものを標準原液とした。

混合標準溶液：各標準原液をアセトンで希釈して、10 µg/mL (クロルピリホスは 1 µg/mL) としたものを混合標準溶液とした。

試薬：アセトニトリルは関東化学社製の HPLC 用を、アセトン及び *n*-ヘキサンは関東化学社製の残留農薬試験・PCB 試験用を用いた。塩化ナトリウム、クエン酸三ナトリウム二水和物及び無水硫酸マグネシウムは富士フィルム和光純薬社製の特級を、クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物及びポリエチレングリコール 300 (PEG) は富士フィルム和光純薬社製の一級を、ろ過補助剤 (ハイフロスーパーセル) は富士フィルム和光純薬社製を用いた。

固相抽出用ミニカラム：アイスティサイエンス社製の Smart-SPE C18-50, Smart-SPE PLS3-20 及び Smart-SPE PSA-30 を用いた。Smart-SPE C18-50 及び Smart-SPE PLS3-20 は、あらかじめアセトン：*n*-ヘキサン (3:7) 混液 2 mL, アセトン 2 mL 及びアセトニトリル：水 (4:1) 混液 2 mL で順次、コンディショニングした。Smart-SPE PSA-30 は、IV, VIII 群の精製に使用する場合、あらかじめアセトン 2 mL 及びアセトン：*n*-ヘキサン (1:9) 混液 2 mL で順次、コンディショニングし、それ以外の群の場合、あらかじめアセトン 2 mL 及びアセトン：*n*-ヘキサン (3:7) 混液 2 mL で順次、コンディショニングした。

5 分析装置

ガスクロマトグラフ (GC) は Agilent 社製の 7890A, タンデム質量分析計 (MS/MS) は Agilent 社製の 7000, 大量注入装置はアイスティサイエンス社製の LVI-S200AF を用いた。

6 GC-MS/MS 測定条件

分析カラム：DB-5MS+DG (内径 0.25 mm, 長さ 30 m+10 m, 膜厚 0.25 µm)

カラム温度：50 °C (4 min) -25 °C/min -125 °C (0 min) -10 °C/min -300 °C (3 min) -20 °C/min -310 °C (2 min) - (ポストラン) 310 °C (10 min)

(ポストランはバックフラッシュ (50 psi) で行う)

インターフェイス温度：280 °C

キャリアガス：ヘリウム (1.5 mL/min)

イオン源温度：280 °C

四重極温度：150 °C

He クエンチングガス流量：2.25 mL/min

N<sub>2</sub> コリジョンガス流量：1.5 mL/min

注入方式：スプリットレス

試料注入量：10 µL

MRM 条件は表 3 に示した。

表 3 調査対象農薬の測定イオン

農薬名	測定イオン	
	定量	定性
アゾキシストロピン	344->329	344->156
エトフェンブロックス	163->107	163->135
クレソキシムメチル	206->116	206->131
クロルピリホス	314->258	316->260
クロルフェナビル	249->112	328->247
シペルメトリン	163->127	163->91
トルフェンピラド	383->145	383->171
フェンプロパトリン	265->210	265->89
プロシミドン	283->96	285->96
ペルメトリン	163->127	183->168
メタラキシル	234->146	249->190
メチダチオン	145->85	145->58

7 定量

混合標準溶液を 0.05w/v %PEG 含有アセトン：*n*-ヘキサン (3:7) 混液で希釈して 0.4~15 ppb (クロルピリホスは 0.04~1.5 ppb) の標準溶液を調製し、その 10 µL を GC-MS/MS に注入した。測定には MRM モードを採用し、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検量線を作成した。

8 試験溶液の調製法及び添加回収試験

II, V, VI, VII, IX, X, XI, XII, XIII 群は当所の GC-MS/MS による検査手順<sup>2)</sup>に従って調製を行った。

I, III, IV, VIII 群は QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe) 法を改良して行った。下記に操作手順を示す。

(1) 抽出方法

1) I 群及びIII群

試料 10.0 g に水 10 mL, アセトニトリル 10 mL を加え、ホモジナイズした後、1 分間振とう抽出した。これに塩化ナトリウム 1 g, クエン酸三ナトリウム二水和物 1 g, クエン酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g, 無水硫酸マグネシウム 4 g を加え、1 分間振とう抽出した後、毎分 3,500 rpm で 5 分間遠心分離し、上層のアセトニトリル層を採取した。水層にアセトニトリル 15 mL を加え、1 分間振とう抽出した後、上記と同様に操作した。得られたアセトニトリル層を合わせ、水を加えて正確に 50 mL とした。

2) IV 及びVIII群

試料 10.0 g にアセトニトリル 25 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物を採取し、アセトニトリル 10 mL を加え、ホモジナイズした後、上記と同様にろ過した。得られたろ液を合わせ、水を加えて正確に 50 mL とした。必要に応じてろ過補助剤を用いた。

(2) 精製方法

1) I, III 及びVIII群

各抽出液 2 mL (試料 0.4 g 相当) を SmartSPEC18-50 に注入した。さらに、アセトニトリル及び水 (4:1) 混液 1 mL で洗浄した後、全溶出液を採り水 3 mL を加えた。この液を SmartSPEPLS3-20 に注入した。流出液に 20 w/v %塩化ナト

リウム溶液 20 mL を加え、先の SmartSPE PLS3-20 に再度負荷させた。全量注入後に SmartSPE PLS3-20 を 3 分間吸引乾燥させた後、SmartSPE PLS3-20 の下側に SmartSPE PSA-30 を接続し、アセトン：*n*-ヘキサン (3:7) 混液 1 mL で溶出させた。これに 0.5w/vPEG 含有アセトン溶液 20  $\mu$ L を添加し、アセトン：*n*-ヘキサン (3:7) 混液を加えて正確に 2 mL としたものを試験溶液とした。

2) IV群

1) で得られた溶液 2 mL (試料 0.2 g 相当) に水 0.6 mL 加え、SmartSPE C18-50 に注入した。さらに、アセトニトリル及び水 (85 : 15) 混液 1mL で洗浄した後、全溶出液に 10 w/v% 塩化ナトリウム溶液 20 mL を加えたものを先の SmartSPE C18-50 に注入し、3 分間吸引乾燥させた。この下側に SmartSPE PSA-30 を接続し、これに 0.5w/v %PEG 含有アセトン溶液 10 $\mu$ L を添加し、アセトン：*n*-ヘキサン (1:9) 混液で抽出し、全量を 1 mL とした。

添加回収試験では、クロルピリホス及びメチダチオンは 1ppb、その他は 10ppb となるように添加した。代表的な食品群 (野菜:VII群,肉:XI,群,水:XIII) については 3 試行、他の食品群では 1 試行で実施した。

9 定量下限値の推定

実施要領では、定量下限値と推定される濃度は、ブランク操作により調製した試験溶液から得られたクロマトグラム上に確認されるノイズの標準偏差の 10 倍に相当する濃度とされている。本検討では、目的とする農薬等に由来するピークの近傍 (ピークの半値幅の 10 倍の範囲) のノイズを計測し、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て、ノイズの標準偏差の 10 倍に相当する高さを与えるピークに相当する農薬の濃度を求め、試料中濃度に換算して、定量下限値を推定した。

結果及び考察

1 検量線の直線性

調査対象 12 農薬の検量線の決定係数は 0.9861~0.9999 の範囲で、直線性を示した。

2 定量下限値の推定

方法 9 の 定量下限値の推定に従って算出した。平成 29 年度における各農薬の定量下限値を表 4 に示した。ただし、トルフェンピラドは平成 25 年度、シペルメトリンは平成 27 年度、メチダチオンは平成 28 年度に実施した時の定量下限値を示した。

表 4 各農薬の定量下限値

農薬名	定量下限値 ( $\mu$ g/g)
アゾキシストロピン	0.00015~0.0012
エトフェンプロックス	0.000055~0.0053
クレソキシムメチル	0.0000040~0.00080
クロルピリホス	0.000015~0.00052
クロルフェナピル	0.0000090~0.0010
シペルメトリン	0.00015~0.0067
トルフェンピラド	0.000045~0.00016
フェンプロパトリン	0.000082~0.00033
プロシミドン	0.0000070~0.000083
ペルメトリン	0.000047~0.00055
メタラキシル	0.000017~0.0047
メチダチオン	0.000098~0.00021

3 試験溶液の調製法及び添加回収試験

II, V, VI, VII, IX, X, X I, X II, X III群は当所の試験法<sup>2)</sup>を適用させ、I, III, IV, VIII群は QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged Safe) 法を改良して行った結果、調査対象 12 農薬 (表 2 における最新年度の数値を掲載) の回収率は 71.3~128.7%の範囲であった (表 5)。

なお、シペルメトリンはほとんどの群においてマトリックス効果によりイオン化増強が認められた。そのため、標準添加法を用い、定量を行った。

4 残留農薬の一日摂取量

平成 25 年度から平成 29 年度にかけて埼玉県における食品残留農薬一日摂取量実態調査の結果、25 年度は検出された農薬はなかったが、26~29 年度では、エトフェンプロックス、クロルピリホス、プロシミドン、クロルフェナピル、メタラキシル、アゾキシストロピン及びクレソキシムメチルの 7 種類の農薬が検出された。検出された農薬については、3 併行の平均値から平均一日摂取量 ( $\mu$ g/人/日) を求めた (表 6)

IV群 (油脂類) からクレソキシムメチル及びクロルピリホスが検出されたが、これはサラダ油の原料となるなたねや、飼牛の飼料となる牧草に使用されたものと推察された。また、クロルピリホスは有機リン系の殺虫剤であり、脂溶性が高くウシの胃液及び肝臓切片中でも安定で分解されにくいという報告<sup>3)</sup>があるため、家畜の体内に残留した可能性が考えられた。VII群 (緑黄色野菜) から検出されたアゾキシストロピン、クレソキシムメチル及びクロルフェナピルは、にんじん、なす、ピーマン等からの検出報告<sup>4)</sup>があり、いずれも害虫駆除での使用目的であると考えられた。

また、ある農薬を一日に摂取する量 (一日摂取量) と、その農薬を毎日一生涯にわたって摂取しても健康に影響を生じないとされる量 (ADI) を比較することで日常の食事の安全性を確認できるため、検出農薬の ADI 比を求めた (表 7)。

表5 添加回収試験結果

農薬名	各食品群の回収率(%)													
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
アゾキシストロビン	111.9	94.5	113.8	100.8	111.0	82.1	107.7	117.3	106.9	128.7	87.1	104.5	95.8	107.5
エトフェンプロックス	81.7	89.8	94.6	91.4	88.2	71.3	95.2	94.6	87.5	118.2	75.1	96.4	81.5	97.1
クレソキシムメチル	103.9	103.2	109.1	101.0	106.0	99.9	118.4	111.9	100.9	101.5	88.8	108.7	108.5	112.2
クロルピリホス	104.0	108.4	121.6	80.9	107.6	107.3	110.8	131.4	105.7	109.5	83.0	114.7	79.4	114.8
クロルフェナビル	107.1	93.0	107.1	81.3	94.1	92.9	95.7	117.5	95.3	87.4	93.9	97.3	86.8	96.6
シベルメトリン	103.8	90.3	94.1	99.3	91.3	119.7	110.1	95.3	86.6	94.3	104.4	109.9	56.8	103.4
トルフェンピラド	95.2	96.8	124.3	104.3	78.7	86.8	99.2	79.6	77.5	81.6	86.5	78.0	109.2	109.1
フェンプロパトリン	99.9	105.0	105.7	97.1	108.1	110.6	111.1	121.0	101.5	108.6	93.5	102.5	91.4	107.9
プロシミドン	91.5	83.4	92.6	80.6	100.9	83.1	93.0	96.9	84.5	84.9	78.8	96.1	99.5	98.2
ベルメトリン	78.8	88.6	96.9	71.6	86.5	81.1	100.5	99.4	84.0	81.2	76.7	100.8	101.0	99.6
メタラキシル	92.4	91.0	95.0	86.9	88.3	85.3	98.2	114.7	89.2	92.8	85.0	95.0	100.3	99.4
メチダチオン	96.0	97.8	98.3	92.4	86.6	96.3	96.5	96.1	82.3	76.5	94.7	94.6	95.3	97.7

表6 平成25～29年度 食品中に残留する農薬等の摂取量調査により検出した農薬

年度	農薬名	検出した群	農薬平均一日摂取量* ( $\mu$ g/人/日)
平成26年	エトフェンプロックス	VII	0.51
	クロルピリホス	IV、XIII	0.050
	プロシミドン	V、VII	1.34
平成27年	クロルピリホス	I、IV、VII	0.10
	クロルフェナビル	VII	0.21
	メタラキシル	VIII	0.59
平成28年	アゾキシストロビン	VII	0.32
	クレソキシムメチル	IV、VII	0.37
	クロルピリホス	IV	0.0029
	クロルフェナビル	VII	0.22
平成29年	プロシミドン	VIII	0.77
	プロシミドン	V	0.13

\* 農薬平均一日摂取量( $\mu$ g/人/日)  
 = 検出量の平均値( $\mu$ g/g) × 食品群の摂取量(g/人/日)

表7 検出した各農薬の対ADI比

年度	農薬名	対ADI比(%)
平成26年	エトフェンプロックス	0.031
	クロルピリホス	0.094
	プロシミドン	0.072
平成27年	クロルピリホス	0.193
	クロルフェナビル	0.015
	メタラキシル	0.050
平成28年	アゾキシストロビン	0.003
	クレソキシムメチル	0.002
	クロルピリホス	0.005
	クロルフェナビル	0.016
平成29年	プロシミドン	0.041
	プロシミドン	0.007

平成26～29年度に埼玉県で検出された農薬は、食品残留農薬一日摂取量実態調査に参加した他機関でも同様に検出されていた農薬であった。また、埼玉県で検出された農薬のADI比は他機関のADI比<sup>1)</sup>と比べて、1/3～1/10程度であった。本調査で得られたADI比は0.002～0.193%の範囲であり、各農薬のADIを十分に下回っていたことから、安全性を確認できた。

まとめ

平成25年10月から平成30年2月にかけて埼玉県における食品残留農薬一日摂取量実態調査を行った。

その結果、エトフェンプロックス、クロルピリホス、プロシミドン、クロルフェナビル、メタラキシル、アゾキシリピン及びクレソキシムメチルの7種類の農薬が検出された。

検出された農薬は何れも低濃度で、それらの農薬の平均一日摂取量をADIと比較した結果、通常の摂取状況から見て特に問題となることはなかった。

謝辞

本研究は厚生労働省医薬食品局食品安全部平成 25~29 年度「食品中に残留する農薬等の摂取量調査」により実施したものである。

文献

- 1) 厚生労働省 食品中の残留農薬等一日摂取量調査結果  
[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryoushokuhin/zanryu/index.html](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryoushokuhin/zanryu/index.html) (参照 2019 年 9 月 12 日)
- 2) 尾上恵子, 今井浩一: 分析の“fitness for purpose”を考える～PartII 埼玉県における残留農薬検査の取り組み～. 食衛生学雑誌, Vol.58, No.4 J97-J100 (2017)
- 3) 内閣府食品安全委員会食品安全情報システム クロルピリホス  
<http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20170721083> (参照 2019 年 9 月 12 日)
- 4) 内閣府食品安全委員会食品安全情報システム アゾキシストロビン クレソキシムメチル クロルフェナピル  
<http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20170721083> (参照 2019 年 9 月 12 日)