

報 告 書



食品中残留農薬に関する一日摂取量実態調査 (平成25年度厚生労働省受託事業)

石橋正博、陣矢大助、岩村幸美、山口新一

1 はじめに

市民の食の安心・安全を確保する一環として、市民が日常の食生活においてどの程度の量の残留農薬を摂取しているかを把握するため、マーケットバスケット方式で採集した試料について、低濃度測定が可能なLC/MS/MSを用いて残留農薬測定を行った。なお本調査は平成25年度厚生労働省受託事業である。

2 試験の概要

2.1 試料調製

調査対象食品を「平成19年度国民栄養調査」の食品分類と食品別摂取量を参考に、飲料水を含む14群に分類し（表1）、各群から選んだ主な食品207品目を市内のマーケットなどで購入した（購入時期：平成25年12～平成26年1月）。調理が必要な食品については、通常行われている調理（米は炊飯するなど）を施した。次に国民健康・栄養調査の北九州ブロックの食品群別摂取量をもとに、群毎に必要な量を混合して均一化し、試料とした。

2.2 前処理

平成17年1月24日付食安発0124001号厚労省通知のLC/MSによる農薬の一斉試験法（農産物）に準じて行った。

【I、II、V～XIV群】 試料20.0gにアセトニトリル50mL及び20mLを加え、それぞれ5分間ホモジナイズ抽出した後ろ過し、抽出液を合わせて100mLに定容した。このうち20mLを分取して塩化ナトリウム10gを含むpH7のリン酸緩衝液20mLで塩析後、有機層をC18ミニカラム（1000mg）に通して精製し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、約2mLまで減圧濃縮した。これをEnvicarb/NH₂カラムに負荷して、アセトニトリル/トルエン（3:1）20mLで溶出した。溶出液を約1mLまで減圧濃縮し、窒素吹付けで乾固させ、メタノール1mLを添加して測定用試料とした。

【III群】 試料5gに精製水50mL及びアセトニトリル20mLを加え、1分間ホモジナイズ抽出後、2500rpmで5分間遠心分離し、有機層を分取した。残留物にアセトニトリル20mLを加えて同様に操作し、有機層を合わせた。続く塩析操作以降はI群等と同様の操作を行った。

【IV群】 試料5gに無水硫酸ナトリウム5g、アセトニトリル30mL及びヘキサン10mLを加え、1分間ホモジナイズ抽出後、2500rpmで5分間遠心分離し、アセトニトリル層を分取した。残留物にアセトニトリル20mLを加え、1分間振とうし、同様に遠心分離した。得られたアセトニトリル層を合わせ、これにヘキサン20mLを加えて10分間振とう後、ヘキサン層を廃棄した。再度ヘキサン層での洗浄を行い、得られたアセトニトリル層を約20mLに減圧濃縮した後、I群等のC18カラム精製以降と同様に操作した。

2.3 測定条件

測定はLC/MS/MSで行った。測定条件は、キャピラリ電圧：3kV、エクストラクタ電圧：3V、RFレンズ電圧：0.1V、ソース温度：120℃、デソルベーションガス温度：400℃、同流量：850L/hr、コーンガス流量：50L/hr、コリジョンガス：Ar、同流量：0.3ml/minである。コーン電圧等、項目毎の測定条件を表2に示す。

3 結果

VII群、XI群及びXIV群について行った添加回収試験の結果を表3に示す。回収率は11物質平均でVII群＝70%、XI群＝68%、XIV群＝84%であった。次に各群の分析結果を表4に示す。14食品群のうちIV群（油脂類）、VI群（果実類）、VII群（緑黄色野菜）及びVIII群（淡色野菜／海藻類）から、アゾキシストロビン等5項目が0.0007～0.0065ppmの濃度で検出された。これらの残留濃度は、1人1日当たりの摂取量に換算すると0.012～0.74μgであり、各農薬の一日許容摂取量（ADI※、スピノサド：1279.2μg/日～アゾキシストロビン：9594μg/日、体重53.3kg（厚生労働省の当調査で使用）を用いて算出）の千～1万の1未満の微量であることが確認された。

※ 農薬等ADI関連情報データベース（http://www.nihs.go.jp/hse/food-info/pest_res/）

表1 対象食品群

群	主成分
I	米類
II	穀類・芋類
III	砂糖類・菓子類
IV	油脂類
V	豆類
VI	果実類
VII	緑黄色野菜類
VIII	淡色野菜類・海草
IX	調味・嗜好飲料
X	魚介類
XI	肉類・卵類
XII	乳類
XIII	その他の食品
XIV	飲料水

表2 対象物質及びLC/MS/MSイオン化条件

農薬成分名	保持時間 (分)	モード	定量イオン				定性イオン			
			プリカーサ (m/z)	プロダクト (m/z)	コーン電圧 (V)	CE (eV)	プリカーサ (m/z)	プロダクト (m/z)	コーン電圧 (V)	CE (eV)
チアメトキサム	2.79	ESI+	292.0	211.0	20	15	404.1	344.0	20	20
イミダクロプリド	3.15	ESI+	256.1	174.8	35	20	299.1	160.8	35	20
クロチアニジン	3.28	ESI+	250.0	169.0	20	20	256.1	208.9	20	20
チアクロプリド	3.94	ESI+	253.0	125.8	15	15	250.0	131.8	15	15
フラメトピル	7.07	ESI+	334.1	156.8	30	25	255.0	125.8	30	25
アゾキシストロビン	8.57	ESI+	404.1	372.1	20	15	292.0	181.1	20	15
ボズカリド	9.13	ESI+	343.0	307.0	20	25	390.1	162.9	20	25
イマザリル	11.33	ESI+	297.1	158.8	25	25	489.0	140.9	25	25
ピラクロストロビン	11.67	ESI+	388.1	162.9	30	25	343.0	139.8	30	30
ルフェヌロン	13.60	ESI-	509.0	325.9	25	20	509.0	174.9	25	30
フルフェノクスロン	14.30	ESI+	489.0	157.8	25	30	334.1	290.0	25	20

CE：コリジョンエネルギー

表3 繰り返し添加回収試験結果

農薬名	XI群 回収率%		XI群 回収率%		XIV群 回収率%	
	平均	CV%	平均	CV%	平均	CV%
チアメトキサム	58.9	6.5	64.6	0.8	91.5	2.0
イミダクロプリド	79.6	5.0	88.4	6.5	92.4	4.0
クロチアニジン	44.9	17.4	75.4	2.5	94.6	4.3
チアクロプリド	62.3	2.0	80.5	0.7	96.4	1.2
フラメトピル	90.4	4.3	90.2	0.9	94.8	3.6
アゾキシストロビン	99.5	1.0	88.9	1.0	96.4	2.2
ボズカリド	97.1	3.5	82.0	2.3	92.9	5.2
イマザリル	66.8	12.6	71.1	0.2	75.8	2.4
ピラクロストロビン	94.7	3.0	85.1	1.8	93.1	5.3
ルフェヌロン	107.4	32.3	97.7	1.5	70.4	13.0
フルフェノクスロン	70.5	3.3	84.0	2.4	64.2	9.5

標準品添加量：VII群及びXIV群：20ng/20g：XI群：50ng/20g

表4 検出農薬一覧

農薬名		食 品 群						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
チアメトキサム	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00058	N.D.
	L	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
	R	36.6	48.4	43.6	36.6	39.1	87.5	58.9
イミダクロプリド	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0013	0.0004
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	36.3	77.8	83.0	89.4	54.9	99.2	79.6
クロチアニジン	D	0.0005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0011	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	62.7	44.1	53.6	61.3	52.8	91.1	44.9
チアクロプリド	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00023	N.D.
	L	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
	R	55.6	72.2	72.6	63.3	65.3	82.7	62.3
フラメトピル	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	R	79.5	87.8	144.0	67.8	84.4	94.3	90.4
アゾキシストロピン	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.00005
	L	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003
	R	81.5	92.0	150.9	79.6	89.6	100.7	99.5
ボスカリド	D	N.D.	0.0009	N.D.	N.D.	N.D.	0.0016	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	77.0	87.3	119.4	50.9	87.8	78.8	97.1
イマザリル	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.0075	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	75.5	87.9	121.8	61.9	89.9	89.9	66.8
ピラクロストロピン	D	N.D.	0.00076	N.D.	N.D.	N.D.	0.00094	0.00010
	L	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
	R	81.8	88.8	120.4	66.8	87.2	87.0	94.7
ルフエヌロン	D	N.D.	N.D.	N.D.	0.0003	N.D.	N.D.	0.0007
	L	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
	R	78.5	95.1	156.3	100.6	88.8	126.7	107.4
フルフェノクスロン	D	N.D.	N.D.	N.D.	0.00026	N.D.	N.D.	0.00026
	L	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003
	R	75.9	83.5	98.7	58.4	81.4	91.7	70.5
農薬名		食 品 群						
		VIII	IX	X	X I	X II	X III	X IV
チアメトキサム	D	0.00035	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
	R	85.8	40.4	46.5	64.6	34.9	17.7	91.5
イミダクロプリド	D	0.0052	0.0001	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	94.8	58.5	71.6	88.4	86.7	92.5	92.4
クロチアニジン	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	50.1	35.2	70.0	75.4	80.0	25.5	94.6
チアクロプリド	D	N.D.	0.00072	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
	R	40.0	58.3	73.2	80.5	88.1	25.6	96.4
フラメトピル	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	R	76.7	81.3	82.9	90.2	95.1	52.8	94.8
アゾキシストロピン	D	N.D.	0.00007	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003
	R	89.0	96.9	91.9	88.9	99.3	70.6	96.4
ボスカリド	D	0.0009	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	89.1	89.2	74.8	82.0	94.9	30.5	92.9
イマザリル	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	R	49.2	88.4	87.1	71.1	84.1	98.3	75.8
ピラクロストロピン	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005	0.00005
	R	90.1	92.7	78.9	85.1	82.6	62.2	93.1
ルフエヌロン	D	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	L	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
	R	115.4	109.3	82.8	97.7	103.2	91.4	70.4
フルフェノクスロン	D	0.00244	N.D.	N.D.	N.D.	0.00010	N.D.	N.D.
	L	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003	0.00003
	R	78.0	86.6	42.8	84.0	89.3	35.4	64.2

D：検出値(ppm)、L：定量限界(ppm)、R：回収率(%) N.D.：定量限界値未満