

食品残留農薬一日摂取量実態調査

本村 秀章・馬場 強三・村上 正文

Daily Intake investigation of Pesticide Residues in Foods

Hideaki MOTOMURA, Tsuyomi BABA and Masafumi MURAKAMI

Key words : daily intake, pesticides residues

キーワード: 一日摂取量, 残留農薬

はじめに

食品の安全性を確保するため、日常の食事を介してどの程度の農薬を摂取しているかを把握するために調査を行った。なお、本調査は、厚生労働省の委託事業であり、長崎県の担当分をまとめたものである。

調査方法

1 試料

平成 17 年 11 月～12 月に長崎市内の小売店で 166 種類の食品を購入した。食品は国民栄養調査の食品分類 I～X III に分類して、調理を要するものは調理をした後、食品群ごとに均一に混合し、それを分析試料とした。また、当所の水道水を X IV 群として用いた。

2 検査対象農薬

次に示す 38 種類の農薬を対象とした。

アザコナゾール, アレスリン, イソプロカルブ, エテ'イフェンホス, エトリムホス, オキシフルオルフェン, カルプロパミド, キナルホス, クロマゾン, クロルベンジレート, シ'オフェノラン, シ'クロホップメチル, シ'フェニルアミン, シメトリン, ゴ'キサミド, チフルサ'ミド, テ'フ'フェンピ'ラト', トリアゾ'ホス, トリジ'ファン, トルクロホスメチル, ノルフラゾ'ン, ピ'コリナフェン, ピ'ラクロホス, ピ'リダ'フェンチオン, ピ'リミノ'ハクメチル, ファム'フル, フェン'アミド'ン, フェン'ゴ'ナゾール, プ'ヒ'リメート, フルキンコナゾール, フルミクロラック'ペンチル, プレチラクロール, プロ'パ'ルギ'ット, プロ'ヘ'タンホス, ヘキサジ'ノン, ベンフルラリン, メ'キシ'クロール, メ'プロ'ニル

3 試薬等

標準品は市販の農薬標準品を用い、有機溶媒等の試薬は残留農薬分析用又は特級試薬を用いた。

ミニカラム: ENVI-Carb/LCNH2 (6mL 500mg/500mg) (SUPELCO 社製), Bond Elut C18 (6mL 1g) (Varian 社製), Sep-pak Plus Florisil (Waters 社製)

4 測定条件

測定条件は表 1 のとおり行った。

5 分析方法

厚生労働省が示した「作物中の残留農薬 GC/MS 一斉分析法」又は「畜水産物中の残留農薬 GC/MS 一斉分析法」を参考に A 法～E 法 (図 1～5) により行った。なお、検査対象農薬中カルプロパミドは、今回の GC/MS の測定条件ではピーク形状が悪く、テーリングするので GC/MS 測定の対象外としたが、GC-ECD 測定 (カラム: 長さ 15m の DB-17 使用) では分析可能であったので、カルプロパミドは GC-ECD 測定することとし、他の 37 種類の農薬は GC/MS で測定した。また、各食品群の分析方法は、次に示すとおりである。

A 法: VI 群, VII 群, VIII 群, IX 群

B 法: I 群, II 群, III 群, V 群, X II 群, X III 群

C 法: X 群, X I 群

D 法: IV 群

E 法: X IV 群

実験結果及び考察

1 ENVI-Carb/LCNH2 かの各農薬の溶出状況

混合標準溶液を ENVI-Carb/LCNH2 に負荷し、トルエン:アセトニトリル (1:3) 20mL で溶出実験を行ったところ、ジフェニルアミン、ベンフルラリン及びフェンアミドンの回収率が 60% 台であった。同時に行った、濃縮操作による損失の実験において、ジフェニルアミン、ベンフルラリンは濃縮時損失しやすい傾向であったので、この 2 農薬の回収率が低めであった原因として、濃縮時の損失も一因と考えられる。なお、その他の農薬は良好に回収された。

また、溶出量を 10mL で回収率実験を行ったとこ

表1 測定条件

<ul style="list-style-type: none"> • GC/MS <ul style="list-style-type: none"> カラム: DB-5MS (内径 0.25mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μ m) カラム温度: 50 °C(1min)-25 °C/min-125 °C-10 °C/min-300 °C(10.5min) 注入口温度: 250 °C インターフェイス温度: 300 °C キャリアガス:ヘリウム キャリアガス流量: 80kpa (制御モード:圧力) 注入方式:スプリットレス 注入量: 2 μ L • GC-ECD <ul style="list-style-type: none"> カラム: DB-17 (内径 0.32mm、長さ 15m、膜厚 0.25 μ m) カラム: DB-5 (内径 0.32mm、長さ 15m、膜厚 0.25 μ m) VII群は DB-5 で、その他の群は DB-17 で測定した。 カラム温度: 50 °C(1min)-20 °C/min-250 °C(10.5min) 注入口温度: 200 °C 検出器温度: 300 °C キャリアガス:ヘリウム キャリアガス流量: 80kpa (制御モード:圧力) 注入方式:スプリットレス 注入量: 1 μ L • GC-FPD <ul style="list-style-type: none"> カラム: DB-5 (内径 0.32mm、長さ 30m、膜厚 0.25 μ m) カラム温度: 100 °C(2min)-20 °C/min-190 °C(10min)-3 °C/min-220 °C-280 °C(5min) 注入口温度: 250 °C 検出器温度: 285 °C キャリアガス:ヘリウム キャリアガス流量: 80kpa (制御モード:圧力) 注入方式:スプリットレス 注入量: 2 μ L • GPC <ul style="list-style-type: none"> カラム: CLNpak EV-G(内径 20mm、長さ 100mm)+CLNpak EV-2000(内径 20mm、長さ 300mm) 移動相:アセトン:シクロヘキサン(1:4) 流速: 5mL/min カラム温度: 40 °C 注入量: 4mL
--

ろ、溶出量が 20mL の時と同等の結果であったので、ENVI-Carb/LCNH2 による溶出量を 10mL とした。

2 GPC からの各農薬の溶出状況

「畜水産物中の残留農薬 GC/MS 一斉分析法」の分取範囲の条件であるであるアクリナトリンの保持時間からトリシクラゾールの溶出が終了するまでとした場合、分取範囲は 58mL ~ 160mL であったが今回の対象農薬の場合は、61mL ~ 120mL で良好に回収されたので、GPC での分取範囲を 61mL ~ 120mL とした。

3 添加回収実験結果

各食品群での添加回収実験結果を表 2 に示した。なお、添加濃度は 0.2 μ g/g とし、添加 30 分後分析を開始した。また、野菜の群(VII群)、肉の群(XI群)及び水の群(XIV群)は n=3 で、他の群は n=1 で行った。

GC/MS 測定による、IX群のトルクロホスメチルの回収率は 32 %であった。その時の Matrix STD/溶媒 STD の比は 0.43 であったので、測定時イオン化が阻害されたものと思われた。トルクロホスメチル

は FPD-GC でも測定可能であるので FPD-GC で測定した。その結果、回収率は 82.2 %であった。また、測定感度は、GC/MS が約 2 倍良かったので、試験液を濃縮して検出限界を GC/MS と同等とし、FPD-GC で測定したところ検出されなかった。

VII群におけるカルプロパミドは夾雑物のピークと重なり測定できなかった。そこで、GC における分離カラムを DB-5 に変更して測定したところ、カルプロパミドのピークと夾雑物のピークは分離し測定可能であった。

IV群は当初、C 法により分析を行ったが、全般的に回収率が低めで、回収率が 30 %台の農薬もあった。IV群は油脂類であるため脂溶性の高い農薬では、分配率の問題でアセトニトリルでは回収率が低かったものと思われた。そこで、D 法によるアセトン/n-ヘキサンで抽出を行ったところ、回収率が良好となった。ただし、逆に水溶性の高いヘキサジノンでは、D 法では回収率が低いため、C 法による方法により行った。

XIV群の水の分析では、精製水の添加回収実験では良好な結果であったが、水道水では、一部農

薬で回収が全くないか、回収率が低い農薬があった。原因として、残留塩素の影響が考えられたので、水道水にアスコルビン酸を添加して、残留塩素がないことを確認した水道水で添加回収実験を行ったところ良好な結果となった。そのため、水道水にアスコルビン酸を添加して、残留塩素がないことを確認した水道水で検査を行った。

ジフェニアミンの回収率は 59.4 ~ 88.1 %、ベンフルラリンの回収率は 60.3 ~ 96.5 %と、60 %前後の回収率も見受けられるが、これは、1で記述したとおり、濃縮時の損失等によるものと思われる。その他の農薬の回収率は、一部 120 %を超えているものも

あるが、概ね 70 ~ 120 %の回収率で良好な結果であった。

以上により、検査を行ったところ、検出された農薬はなかった。なお、検出下限値は 5ppb 又は 10ppb (XIV群で 0.05ppb 又は 0.1ppb)であった。

ま と め

166種類の食品と水道水を検体とし、38種類の農薬の一日摂取量調査を行ったところ、検出された農薬はなく、今回の長崎県分の調査結果については、安全性の面で、特に問題はないと思われた。

表2 添加回収実験結果

(%)

農薬名	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
アザコナゾール	89.9	107.6	110.9	81.9	103.9	118.9	94.3	114.7	107.7	121.8	92.8	102.7	115.7	97.9
アレスリン	86.5	93.7	103.1	109.0	80.3	82.4	91.3	108.8	105.9	91.4	87.8	89.9	112.8	93.1
イソプロカルブ	69.7	86.9	98.7	77.7	80.0	86.4	75.3	91.4	84.3	86.3	81.0	74.6	88.7	100.7
エディフェンホス	89.0	118.7	123.6	109.7	97.5	114.9	93.1	118.6	117.6	96.9	91.0	112.0	116.8	99.5
エトリムホス	78.2	96.7	99.9	89.2	87.4	89.7	77.0	116.1	87.1	73.3	76.9	76.4	103.5	98.3
オキシフルオルフェン	86.4	94.9	100.1	86.3	84.7	91.3	82.5	106.1	107.0	71.6	77.7	81.3	99.0	95.0
カルプロパミド	83.3	73.3	73.3	85.4	90.4	76.7	85.4	70.3	85.6	73.3	83.9	72.6	75.1	81.4
キナルホス	84.7	97.1	105.9	99.3	88.8	105.9	84.3	111.7	111.2	86.3	82.6	87.4	105.2	97.2
クロマゾン	77.2	102.1	99.5	93.1	88.9	93.7	78.3	106.0	83.8	87.4	88.3	79.1	104.5	107.6
クロルベンジレート	84.2	107.5	120.0	110.5	94.3	110.0	90.8	113.2	102.8	94.7	88.7	91.7	112.2	98.8
ジオフェノラン	87.3	105.0	107.6	109.8	98.3	108.8	88.5	99.0	105.0	98.4	88.9	97.8	111.7	94.1
ジクロホップメチル	83.7	110.6	106.6	106.2	96.5	107.4	90.0	104.1	110.4	91.0	93.8	93.3	118.1	100.7
ジフェニルアミン	59.9	75.5	81.5	86.3	68.0	77.9	67.7	83.9	75.5	67.0	59.4	68.3	79.0	88.1
シメトリン	83.1	100.4	107.1	80.9	91.7	98.6	80.0	118.3	112.0	93.5	85.0	91.3	109.6	100.5
ゾキサミド	83.2	91.0	101.6	117.5	93.9	111.2	97.3	81.6	102.7	97.2	94.7	89.9	100.2	92.4
チフルザミド	87.8	100.8	104.3	113.7	99.0	107.4	83.8	118.0	101.7	88.7	88.2	91.1	125.9	97.1
テブフェンピラド	81.6	111.6	103.5	108.3	95.9	118.2	89.6	96.7	94.2	92.0	86.5	100.5	115.9	94.0
トリアゾホス	94.1	106.8	116.7	95.4	106.4	95.0	89.6	107.1	98.5	110.0	87.6	107.1	118.3	93.2
トリジファン	74.3	90.6	97.9	100.3	76.6	95.9	76.4	118.5	93.7	77.9	73.7	81.5	97.9	93.5
トルクロホスメチル	77.0	93.6	98.9	93.1	81.6	92.2	76.6	112.0	82.2	77.2	73.8	80.8	96.9	94.6
ノルフルラゾン	85.1	119.6	115.1	75.8	109.9	111.2	91.6	111.5	100.0	115.4	100.5	102.6	139.2	91.6
ピコリナフェン	81.1	102.6	106.3	113.8	82.3	116.3	85.3	89.9	87.0	91.7	86.7	94.2	116.1	92.7
ピラクロホス	91.5	138.4	132.1	137.5	101.5	134.4	93.9	114.5	115.4	123.2	93.1	139.8	137.1	96.7
ピリダフェンチオン	90.0	108.8	116.1	98.4	103.3	107.6	86.3	111.0	104.2	105.2	88.0	109.3	116.3	90.8
ピリミノバックメチル	84.0	106.6	107.6	98.9	93.1	112.8	92.3	107.8	99.8	102.0	89.2	97.0	116.6	95.0
ファミフル	84.7	108.4	110.7	75.1	95.8	102.6	88.0	114.1	96.4	92.4	86.7	97.6	110.5	98.3
フェンアミドン	84.6	112.2	111.7	85.6	98.4	109.0	85.2	110.1	98.4	78.6	80.6	98.4	115.0	89.3
フェンブコナゾール	83.3	111.8	107.8	115.4	96.9	130.0	84.3	113.7	92.5	126.4	97.6	122.7	119.3	88.7
ブピリメート	81.9	107.3	105.1	115.4	99.4	108.7	95.3	116.7	102.7	101.5	90.5	96.8	125.7	90.2
フルキンコナゾール	84.7	101.2	105.1	97.9	99.4	123.2	83.7	105.9	89.1	92.1	87.6	103.3	114.4	93.2
フルミクロラックペンチル	90.4	113.1	104.2	112.9	95.1	105.7	97.9	102.3	90.5	92.3	88.0	105.0	109.6	96.0
プレチラクロール	87.7	103.1	103.5	112.0	95.4	113.8	92.0	120.6	104.8	102.6	91.3	96.6	123.8	97.7
プロパルギット	91.5	113.5	116.8	111.0	98.6	105.5	90.2	101.0	107.9	87.3	84.8	105.2	115.3	94.4
プロペタンホス	78.5	108.6	104.5	104.9	87.5	94.3	77.2	119.9	85.6	87.1	85.1	82.2	104.6	86.3
ヘキサジノン	89.1	122.0	126.1	100.4	112.2	117.2	92.1	117.4	119.7	142.6	101.6	113.8	142.0	79.8
ベンフルラリン	64.3	79.8	80.3	71.3	67.9	78.7	66.8	96.5	60.9	60.3	62.4	65.9	90.2	92.4
メキシクロール	84.4	107.8	106.4	114.7	88.7	107.9	83.7	105.5	103.5	108.1	88.2	88.4	103.0	100.2
メプロニル	91.3	112.0	114.8	105.3	108.0	112.5	91.5	107.8	108.2	100.7	91.3	99.5	118.6	97.3

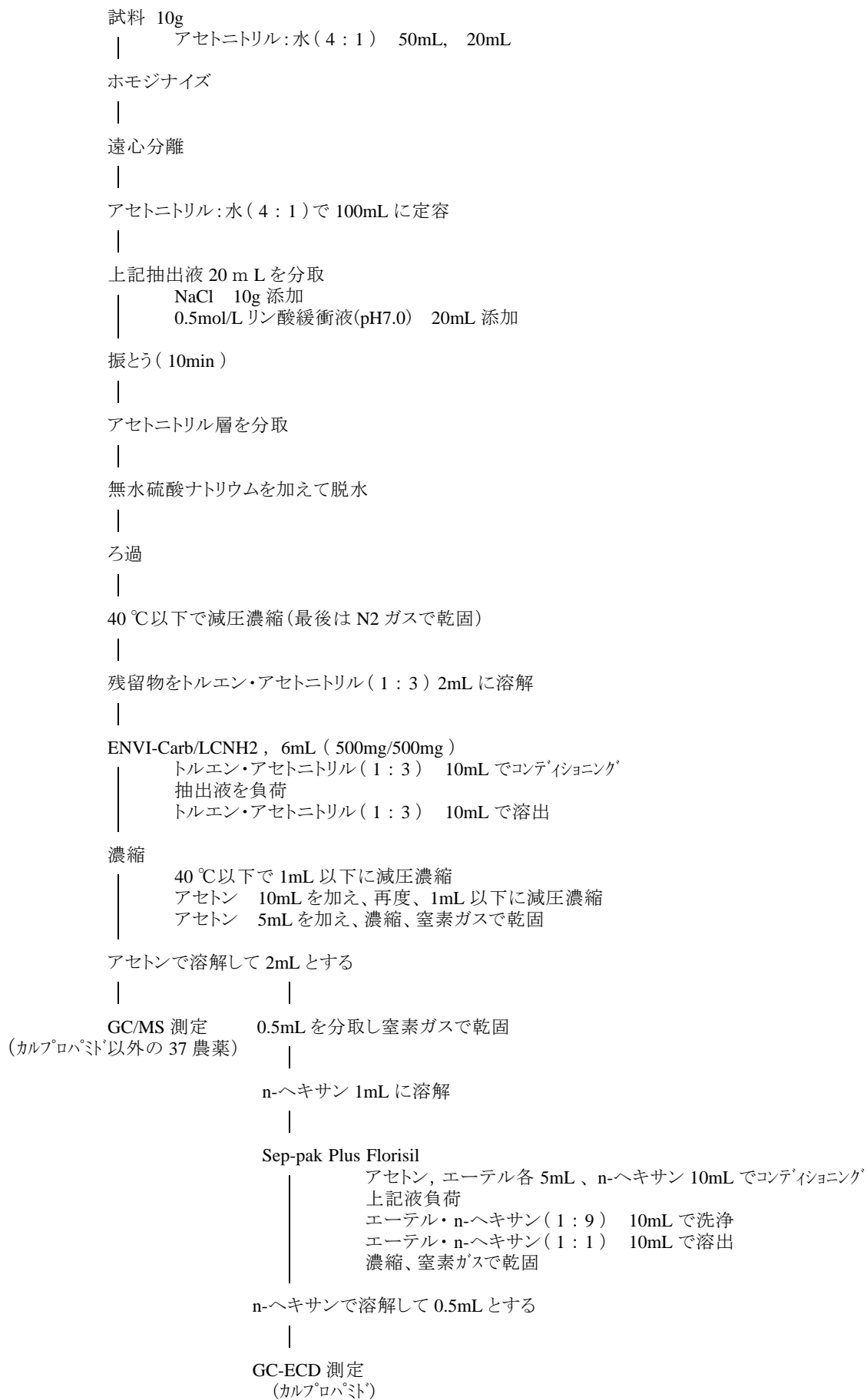


図1 分析方法(A法)

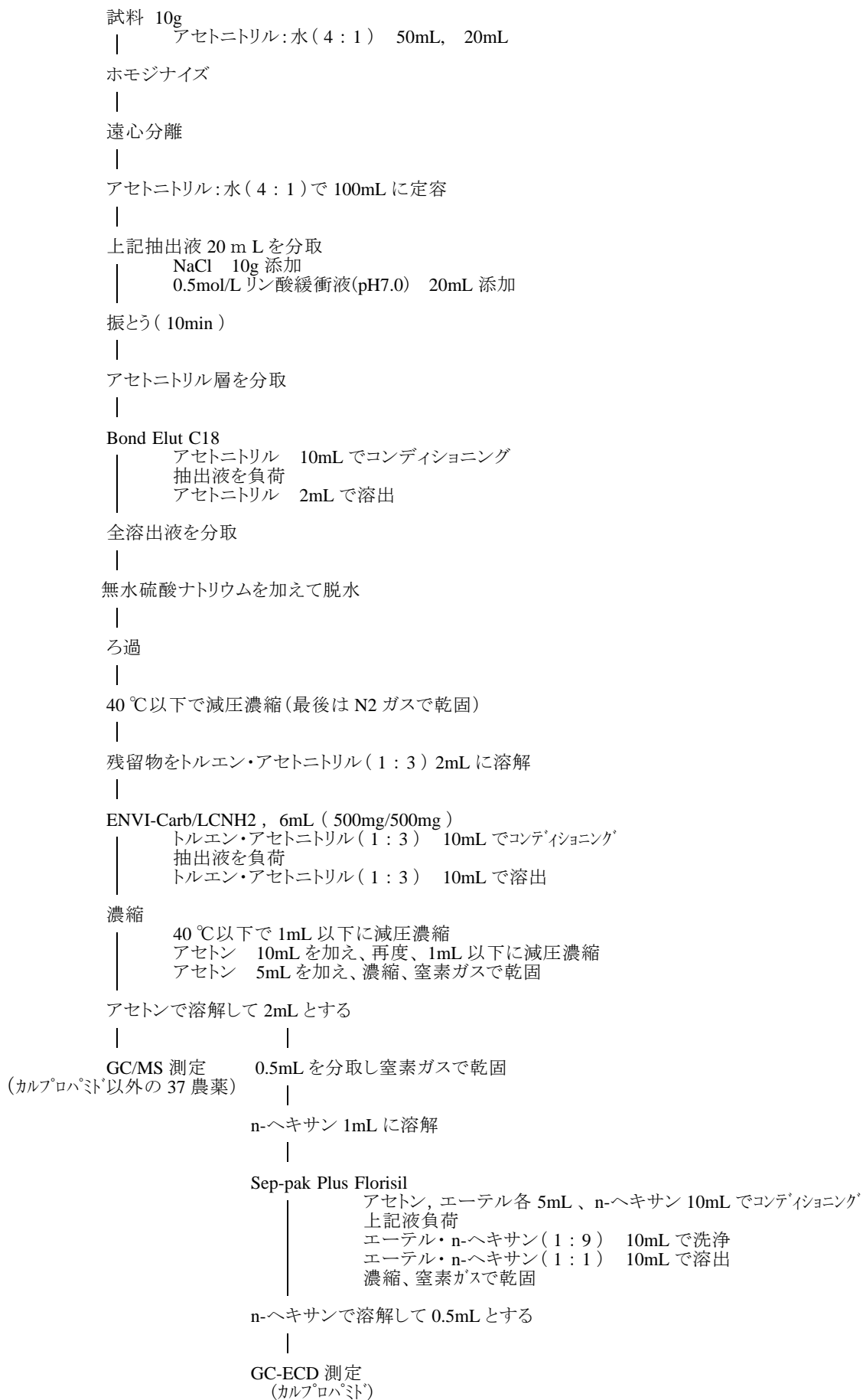


図2 分析方法(B法)

試料 10g
 | アセトニトリル:水(4:1) 50mL, 20mL
 ホモジナイズ
 |
 遠心分離
 |
 アセトニトリル:水(4:1)で 100mL に定容
 |
 上記抽出液 20 mL を分取
 | NaCl 10g 添加
 | 0.5mol/Lリン酸緩衝液(pH7.0) 20mL 添加
 振とう(10min)
 |
 アセトニトリル層を分取
 |
 40℃以下で減圧濃縮(最後は N2 ガスで乾固)
 |
 残留物をアセトン:シクロヘキサン(1:4) 8mL に溶解
 遠心分離
 |
 GPC
 | 抽出液 8mL 中 4mL を注入
 | 分取範囲: 61mL~120mL
 40℃以下で減圧濃縮(最後は N2 ガスで乾固)
 |
 残留物をトルエン・アセトニトリル(1:3) 2mL に溶解
 |
 ENVI-Carb/LCNH2, 6mL (500mg/500mg)
 | トルエン・アセトニトリル(1:3) 10mL でコンデューショング
 | 抽出液を負荷
 | トルエン・アセトニトリル(1:3) 10mL で溶出
 濃縮
 | 40℃以下で 1mL 以下に減圧濃縮
 | アセトン 10mL を加え、再度、1mL 以下に減圧濃縮
 | アセトン 5mL を加え、濃縮、窒素ガスで乾固
 アセトンで溶解して 1mL とする
 |
 GC/MS 測定 0.5mL を分取し窒素ガスで乾固
 (カルプロパミド以外の 37 農薬)
 |
 n-ヘキサン 1mL に溶解
 |
 Sep-pak Plus Florisil
 | アセトン, エーテル各 5mL、n-ヘキサン 10mL でコンデューショング
 | 上記液負荷
 | エーテル・n-ヘキサン(1:9) 10mL で洗浄
 | エーテル・n-ヘキサン(1:1) 10mL で溶出
 | 濃縮、窒素ガスで乾固
 n-ヘキサンで溶解して 0.5mL とする
 |
 GC-ECD 測定
 (カルプロパミド)

図3 分析方法(C法)

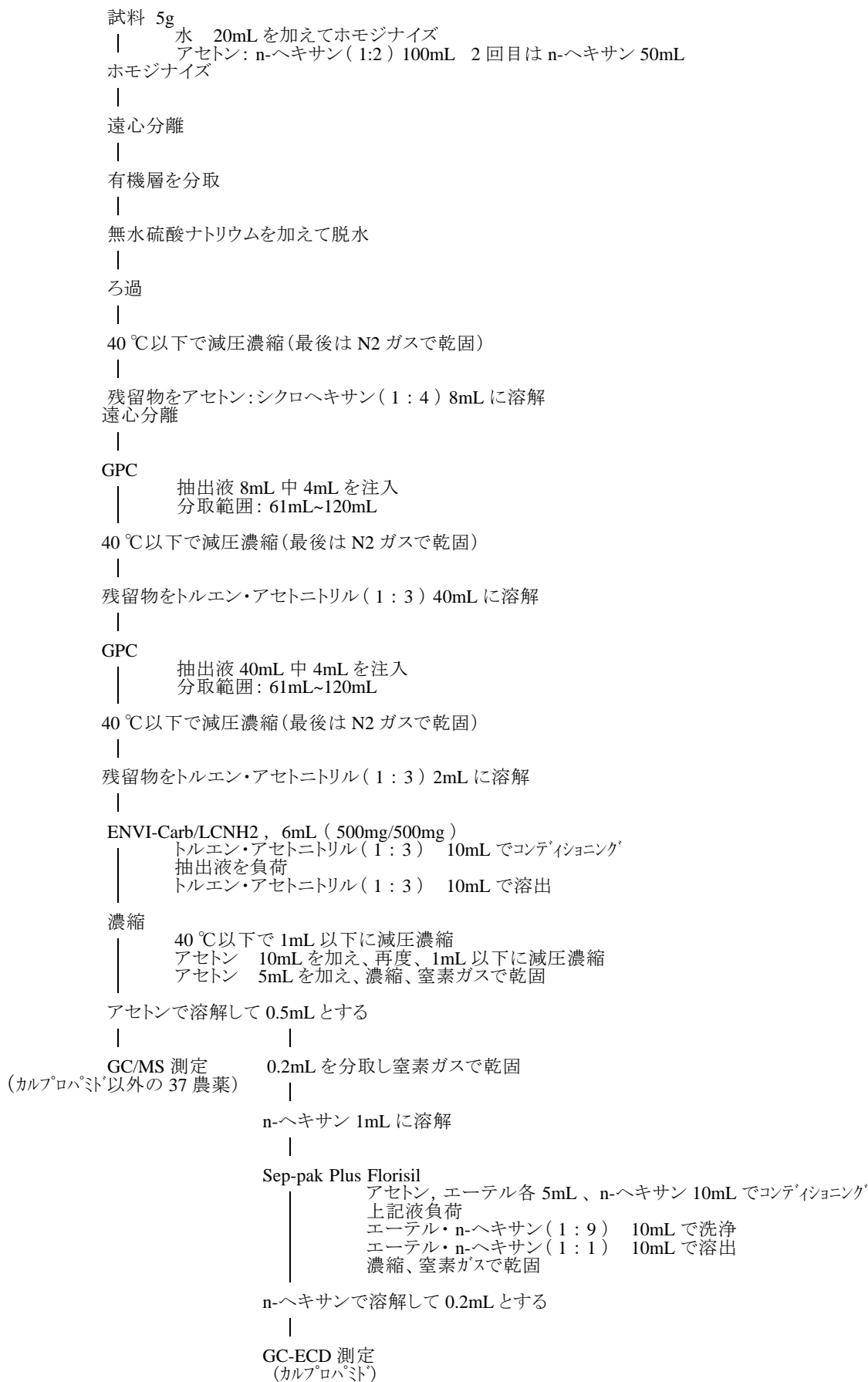


図4 分析方法(D法)

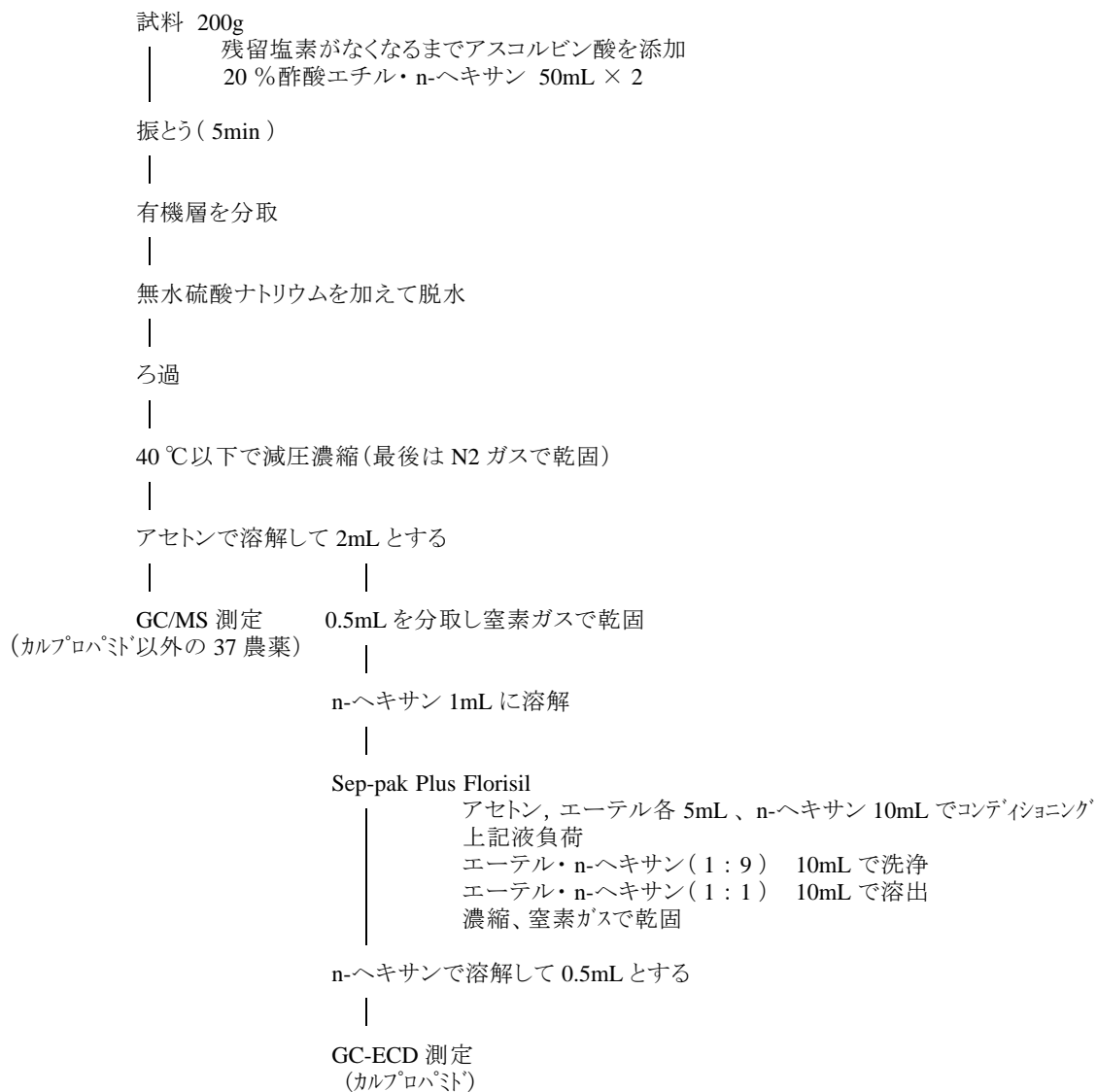


図5 分析方法(E法)