

愛媛県における食品中の残留農薬等の 一日摂取量実態調査(第1報)

宇川夕子 伊藤友香 井戸浩之 館野晋治 吉田紀美 大倉敏裕

Studies on Daily Intake of chemical substance such as
Agricultural Chemical Residues from Foods and Drinks in Ehime Prefecture

Sekiko UKAWA, Yuka ITO, Hiroyuki IDO, Shinji TACHINO
Kimi YOSHIDA, Toshihiro OHKURA

To ensure the security and safety of food, we measured agricultural chemical residues, food additives, and radioactive cesium in a variety of food (13 types of food products) and drinking water distributed in Ehime Prefecture, and the daily intakes of them were estimated based on the market basket method. Although 16 agricultural chemicals and 5 food additives were detected from the samples, their estimated daily intakes were much less than the corresponding acceptable daily intakes (ADIs) except for a pesticide EPN. The estimated daily intake of EPN, which was detected from deeply colored vegetables, was 24.3% of the ADI, indicating that ingestions of these vegetables are not harmful to health. In addition, radioactive forms of cesium, Cs-134 and Cs-137, were not detected any of food or drinking water samples tested. The above results suggest that there are no evidences that raise safety concerns about foods and drinking water distributing in Ehime Prefecture.

Keywords: pesticide residue, food additive, radioactive cesium, market basket method, acceptable daily intake

はじめに

食の安全を脅かす事件、事故等により県民の間に食に対する不安感が高まっている。県民に食の安全・安心をもたらすため、日常の食事を介して食品中に残留する農薬及び食品添加物等をどの程度摂取しているかを把握する目的で、マーケットバスケット方式による実態調査を行った。検出された項目については、その食品の摂取量および一日摂取許容量(ADI)¹⁾等をもとに安全性の評価を行ったのでその結果を報告する。

また、平成 23 年 3 月に発生した東日本大震災に伴う福島原子力発電所事故により、県民の間でも放射性物質に対する関心が高まっていることから、放射性セシウムの県内での摂取量実態調査を行ったので、併せて報告する。

材料と方法

1 試料

東・中・南予の小売店で購入した食品を、煮る、焼く等の簡易な調理加工を加えた上で、平成 19 年度国民健康・栄養調査集計²⁾に基づき 13 種類に群別し、食品群ごとに均一に混合粉碎した。14 群の飲料水は、

表 1 対象試料食品群

食品群	分類名	食品数		一日摂取量(g/人・日)*
		平成23年度	平成24年度	
1	米、米加工品	3	3	363.8
2	穀類、芋類、種実類	22	22	163.4
3	砂糖、菓子類	9	9	32.3
4	油脂類	4	—	9.0
5	豆類	8	8	67.7
6	果実類	16	14	144.2
7	緑黄色野菜	12	12	103.7
8	淡色野菜	18	18	211.9
9	嗜好飲料	17	16	669.0
10	魚介類	27	26	90.6
11	肉類、卵類	15	14	111.8
12	乳類、乳製品	8	8	110.5
13	調味料	14	11	87.4
14	飲料水	[1]	[1]	600.0
合計		173	161	

* 平成19年国民健康・栄養調査集計, 四国

表 2 GC/MS/MS 測定対象農薬一覧

殺虫剤:49項目	殺菌剤:29項目	除草剤:40項目
BHC	イソプロチオラン	アセトクロール
γ-BHC(リンデン)	エディフェンホス	アトラジン
EPN	オキサジキシル	アメリン
イソプロカルブ	キノキシフェン	アラクロール
イプロベンホス	キントゼン	エスプロカルブ
エチオン	クレノキシムメチル	エタルフルラリン
エトキサゾール	ジエトフェンカルブ	オキサジアゾン
エトフェンブロックス	ジクロラン	オキシフルオルフェン
エンドスルファン	ジフェニルアミン	クロルタルジメチル
カズサホス	テブコナゾール	クロルプロファミ
キナルホス	トリアジメホシ	シアナジン
クロルピリホス	トリシクゾール	ジクロホップメチル
クロルピリホスメチル	トルクロホスメチル	シハロホップブチル
クロルフェナビル	ニトロタルイソプロピル	ジフェナミド
クロルフェンビンホス	ピテルタール	シマジン
ジクロフェンチオン	ピリアフェノックス	ジメタトリン
シハロトリン	ピリメタニル	ジメテナミド
シフルトリン	ピロキロン	シメトリン
シベルメトリン	ピンクロソリン	ジメビベレート
ジメエート	フェンプロピモルフ	ターバシル
ダイアジン	フサライド	チオペンカルブ
テトラジホシ	ピリメート	テニルクロール
テブフェンピラド	フルキンコナゾール	テルブトリン
テフルトリン	フルトラニル	トリアレート
トルフェンピラド	プロシミドン	トリフルラリン
バラチオン	プロピコナゾール	ナプロバミド
バラチオンメチル	ヘキサコナゾール	ピラフルフェンエチル
ハルフェンブロックス	ペナラキシル	ピリミノバックメチル
ピフェトリン	メブロニル	ブタクロール
ピリダベン		ブタミホス
ピリプロキシフェン		フラムブロップメチル
ピリホスメチル	その他:3項目	プレチラクロール
フェントロチオン	クロルベンジレート	プロバジン
フェノチオカルブ	ベノキサコル	プロメリン
フェントエート	メフェンビルジエチル	ペンディメタリン
フェンプロバトリン		ペンフルラリン
フルアクリピリム		ペンフレセート
フルシトリネート		メトラクロール
プロチオホス		メフェナセート
プロボキシル		レナシル
プロモプロピレート		
プロモホス		
プロモホスエチル		
ベルメトリン		
ベンコナゾール		
マラチオン		
ミクプロタニル		
メチダチオン		
メビンホス		

表 3 LC/MS/MS 測定対象農薬一覧

殺虫剤:29項目	殺菌剤:22項目	除草剤:27項目
アザメチホス	アシベンゾラルSメチル	アザフェニジン
アジンホスメチル	アゾキシストロビン	アニコホス
アバメクチン	イプロバリカルブ	インキサフルトール
アルドキシカルブ	イマザリル	インダノファン
インドキサカルブ	エボキシコナゾール	オキサジクロメホシ
オキサミル	オキシカルボキシ	オリザリン
カルバリル	カルプロバミド	キザロホップエチル
クロチアニジン	シアゾファミド	クミロン
クロマファミド	シフルフェナミド	クロメブロップ
ジフルベンズロン	シプロジニル	クロリダゾン
スピノサド	シメコナゾール	クロロクソン
チアクロプリド	ジメチリモール	ジウロン
チアメキサム	ジメトモルフ	ダイムロン
チオジカルブ	チアベンダゾール	テブチウロン
テトラクロロピホス	トリチコナゾール	ナプロアニリド
テブフェノジド	トリデモルフ	フェノキサブロップエチル
トリフルムロン	ピラクロストロビン	フェンメディファム
ピリミカルブ	フェリムゾ	ブタフェナシル
フェノキシカルブ	フェンアミドン	フルフェナセート
フェノプロカルブ	フラメトビル	フルリドン
フェンピロキシメート	ペンシクロン	プロバキザホップ
フラチオカルブ	ボスカリド	ベンゾフェナップ
フルフェノクソン		ペントキサゾン
ヘキサフルムロン	その他:3項目	メタベンズチアズロン
ヘキシチアゾクス	アラマイト	モノリニウロン
ペンダイオカルブ	クロキントセートメキシル	ラクトフェン
メソミル	ミルベメクチン	リニウロン
メキシフェノジド		
ルフェスロン		

表 4 測定対象食品添加物一覧

分類	品名
保存料	安息香酸
	ソルビン酸
	デヒドロ酢酸
	パラオキシ安息香酸エチル
	パラオキシ安息香酸プロピル
	パラオキシ安息香酸イソブチル
漂白剤	パラオキシ安息香酸イソプロピル
	パラオキシ安息香酸ブチル
	二酸化硫黄及び亜硫酸塩

当所の水道水を使用した(表1)。

平成23年度は県内に流通する食品を産地等に偏りがなく173品目を購入し、使用した(平成23年11月購入)。平成24年度は県内で生産、製造され

た食品を中心に161品目を購入し、使用した(平成25年2月購入)。4群の油脂類は県内で製造された食品が一般に流通していないため12群に分類した。

表5 装置及び測定条件

GC/MS/MS (残留農薬)	
装置	: Agilent 7890A - Waters Quattro micro GC
カラム	: DB-5MS UI (0.25mm×30m, 0.25µm)
プログラム	: 50°C (4 min)-25°C/min-150°C (0min)-5°C/min -250°C (0 min)-10°C/min-300°C (10 min)
注入口	: 250°C
イオン化モード	: EI
測定モード	: MRM
イオン源温度	: 280°C
試料源温度	: 280°C
注入量	: 1 µL

GC-FPD (残留農薬確認)	
装置	: Clarus600
カラム	: DB-5 (0.53mm×30m, 1.5µm)
プログラム	: 100°C (3 min)-10°C/min-230°C (0 min)-20°C/min-260°C (5.5 min)
注入口温度	: 200°C
検出器温度	: 300°C
注入量	: 2 µL
検出器	: 炎光光度検出器

LC/MS/MS (残留農薬) (平成23年度)	
装置	: Waters e2695 Alliance - Waters Micromass Quattro micro API
カラム	: Waters Atlantis T3 (2.1×150 mm, 3 µm)
カラム温度	: 40°C
移動相	: A液 水, B液 アセトニトリル C液 0.1%酢酸含有100mmol/l酢酸アモニウム溶液
グラジエント	: (B液)15% (0min)→40% (1min)→40% (3.5min) →50% (6min)→55% (8min)→95% (17.5min) (C液)5%
流速	: 0.2 mL/min
注入量	: 5 µL
イオン化モード	: ESI
イオン源温度	: 120°C
試料源温度	: 350°C

LC/MS/MS (残留農薬) (平成24年度)	
装置	: Waters ACQUITY UPLC H-Class - Waters Xevo TQD
カラム	: Waters ACQUITY UPLC HSS C18 (2.1×100 mm, 1.8 µm)
カラム温度	: 50°C
移動相	: A液 5mM酢酸アンモニウム溶液 B液 5mM酢酸アンモニウムメタノール溶液
グラジエント	: (B液)15% (0min)→40% (0.5min)→40% (1.5min) →50% (2.5min)→55% (3.5min)→95% (9min)
流速	: 0.4 mL/min
注入量	: 3 µL
イオン化モード	: ESI
イオン源温度	: 150°C
試料源温度	: 400°C

HPLC (食品添加物)	
装置	: Waters e2695 Alliance
カラム	: COSMOSIL 5C18-MS-II (3.0×150 mm, 5 µm)
カラム温度	: 40°C
移動相	: A液 メタノール・アセトニトリル・5 mM クエン酸緩衝液 (pH4.0) (1:2:7) B液 メタノール・アセトニトリル・5 mM クエン酸緩衝液 (pH4.0) (5:4:11)
グラジエント	: (B液)0% (0min)→0% (10 min)→100% (15 min)→100% (37 min)
流速	: 0.4 mL/min
注入量	: 10 µL
検出器	: フォトダイオードアレイ検出器
測定波長	: 230 nm, 255.6 nm

分光光度計 (食品添加物)	
装置	: 島津製作所 UV-1650PC
測定波長	: 580 nm

2 測定対象物質

測定対象農薬はタンデム型質量分析計付ガスクロマトグラフ(GC/MS/MS)法121項目, タンデム型質量分析計付高速液体クロマトグラフ(LC/MS/MS)法81項目の計202項目とした(表2, 表3). 食品添加物は保存料8項目及び漂白剤1項目の9項目を検査対象とした(表4). 放射性物質はセシウム134及びセシウム137を対象とした.

3 装置及び測定条件

残留農薬分析にはGC/MS/MS, 炎光光度検出器付ガ

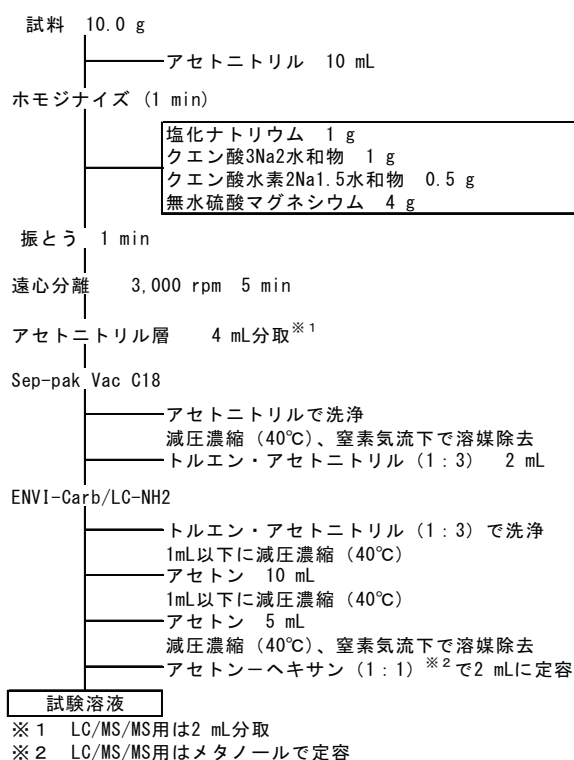


図1 試料溶液の調製方法(1~13群)

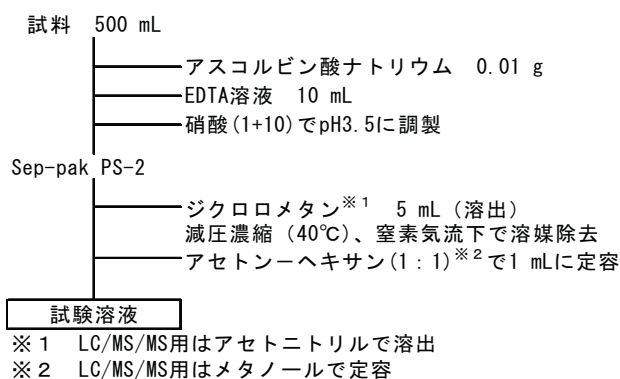


図2 試料溶液の調製方法(14群)

スクロマトグラフ(GC-FPD)及びLC/MS/MSを用い, 食品添加物試験には高速液体クロマトグラフ(HPLC)及び分光光度計を用いた. それぞれの装置及び測定条件を表5に示す. 放射性物質測定にはゲルマニウム半導体検出器(セイコー・イージーアンドジー GEM40)を用いた.

4 実験操作

(1) 残留農薬

農産物に残留する農薬等の一斉試験法⁴⁾を基にした抽出及び精製法(図1)を用いて食品群ごとに試験溶液を調

製し、GC/MS/MS及びLC/MS/MSによる分析を行った。14群の飲料水は図2に示す方法により試験溶液を調製し、GC/MS/MS及びLC/MS/MSによる分析を行った。検出された有機リン系農薬の確認については、GC-FPDを併用した。

(2) 食品添加物

保存料はパラオキシ安息香酸エステル類の溶媒抽出法(通知法)⁵⁾により調製し、HPLCによる分析を行った。また、漂白剤は二酸化硫黄及び亜硫酸塩類の比色法⁶⁾により定量を行った。

(3) 放射性セシウム

食品群ごとに均一化した試料をU-8容器に隙間なく詰め、文部科学省の放射能測定シリーズNo.7に準じて、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメリーを行った。測定時間は80,000秒とした。

結果及び考察

(1) 残留農薬

残留農薬の測定結果を表6に示す。農薬が検出されたのは、平成23年度試料では6群(果実類)、7群(緑黄色野菜)、8群(淡色野菜)及び13群(調味料)、平成24年度試料では3群(砂糖、菓子類)、5群(豆類)、6群

(果実類)、7群(緑黄色野菜)、8群(淡色野菜)及び14群(飲料水)であった。このうち、平成24年度試料の7群から検出されたEPNを除き、日本人の平均体重を50kgとした場合の各農薬の一日摂取量は、ADIを大きく下回っており(対ADI比0.003%~0.84%)安全性に問題はないと考えられた。

平成24年度試料の7群からはEPNが0.164ppm検出され、調査に使用した農産物等の残留基準(0.01ppm)と比較して高濃度であったが、その一日摂取量を推計すると17.0µg/人/日であり、その対ADI比は24.3%と許容量を下回っており、安全性に問題ないと考えられた。今回の調査は食品群としての分析であるため、どの農産物にEPNが残留していたかは不明であったが、関係機関へ情報提供するとともに、食品衛生法に違反する農産物が流通しないよう更に保健所との連携を図ることが必要であると考えられた。

(2) 食品添加物

保存料8項目及び漂白剤1項目について分析を行った結果を表7に示す。平成23年度試料の8群(淡色野菜)及び10群(魚介類)からソルビン酸が、12群(乳類、乳製品)から安息香酸が検出された。平成24年度試料

表6 検出農薬及び一日摂取量

年度	食品群	農薬名	検出濃度 (ppm)	食品摂取量 (g/日)	一日摂取量 (µg/人/日)	一日摂取許容量 (ADI ^{*1}) (µg/人/日)	対ADI比 (%)
23	6	イマザリル	0.0072	144.2	1.04	1500	0.07
	7	メソミル	0.0043	103.7	0.45	1400	0.03
	8	アズキシストロビン	0.0013	211.9	0.28	9000	0.003
		インドキサカルブ	0.0018	211.9	0.38	260	0.15
		ヘキシチアゾクス	0.0018	211.9	0.38	1400	0.03
		ボスカリド	0.0018	211.9	0.38	2200	0.02
	13	アバメクチン	0.0029	87.4	0.25	30	0.84
24	3	イマザリル	0.0044	32.3	0.14	1500	0.01
		チアベンダゾール	0.0042	32.3	0.14	5000	0.003
	5	プロシミドン	0.0053	67.7	0.36	1750	0.02
	6	ジフェニルアミン	0.0051	144.2	0.74	-	-
		テブコナゾール	0.0068	144.2	0.98	1450	0.07
	7	EPN	0.164	103.7	17.0	70	24.3
		ピリダベン	0.0085	103.7	0.88	250	0.35
		フェンピロキシメート(Z)	0.0015	103.7	0.16	485 ^{*2}	0.03
		ボスカリド	0.0053	103.7	0.55	2200	0.03
		メソミル	0.0016	103.7	0.17	1400	0.01
8	プロシミドン	0.0104	211.9	2.20	1750	0.13	
14	クロチアニジン	0.0015	600.0	0.90	4850	0.02	
	チアトキサム	0.0022	600.0	1.32	900	0.15	

*1 ADIは日本人の平均体重を50kgとして算出

*2 E体及びZ体の和

では、8群、10群及び11群(肉類、卵類)からソルビン酸が、3群(砂糖、菓子類)、7群(緑黄色野菜)、12群及び13群(調味料)から安息香酸が、13群からパラオキシ安息香酸イソブチル、パラオキシ安息香酸イソプロピル及びパラオキシ安息香酸ブチルが検出された。

日本人の平均体重を 50 kg とした場合の一日摂取量

は、ソルビン酸及び安息香酸では ADI を大きく下回っており、(対 ADI 比 0.51%~1.80%)安全性に問題はないと考えられた。パラオキシ安息香酸エステル類では ADI はエチルエステル及びメチルエステルの合計量に対する Group ADI(10 mg/kg/日)が設定されており、今回の結果をこの ADI と比較すると非常に低い値となり(対

表 7 検出食品添加物及び一日摂取量

年度	食品群	食品添加物	検出濃度 (ppm)	食品摂取量 (g/day)	一日摂取量 (mg/日)	一日摂取許容量 (ADI ^{*1}) (mg/人/日)	対ADI比 (%)
23	8	ソルビン酸	29.9	211.9	6.33		
	10	ソルビン酸	63.3	90.6	5.74		
		ソルビン酸合計			12.07	1250	0.97
	12	安息香酸	11.6	110.5	1.28	250	0.51
	8	ソルビン酸	29.4	211.9	6.23		
24	10	ソルビン酸	49.2	90.6	4.45		
	11	ソルビン酸	106	111.8	11.86		
		ソルビン酸合計			22.54	1250	1.80
	3	安息香酸	3.6	32.3	0.12		
	7	安息香酸	5.01	103.7	0.52		
	12	安息香酸	14.0	110.5	1.54		
	13	安息香酸	1.14	87.4	0.10		
		安息香酸合計			2.28	250	0.91
	13	パラオキシ安息香酸イソブチル	5.60	87.4	0.49		
13	パラオキシ安息香酸イソプロピル	8.15	87.4	0.71			
13	パラオキシ安息香酸ブチル	5.65	87.4	0.49			
		パラオキシ安息香酸エステル類	19.4	87.4	1.70	500 ^{*2}	0.34

*1 ADIは日本人の平均体重を50kgとして算出

*2 パラオキシ安息香酸のエチルエステル及びメチルエステルのGroup ADI

表 8 放射性セシウム結果

食品群	平成23年度				平成24年度			
	セシウム134		セシウム137		セシウム134		セシウム137	
	結果	検出限界値 (Bq/kg)	結果	検出限界値 (Bq/kg)	結果	検出限界値 (Bq/kg)	結果	検出限界値 (Bq/kg)
1	N.D.	1.25	N.D.	0.93	N.D.	1.11	N.D.	0.99
2	N.D.	1.09	N.D.	0.83	N.D.	0.93	N.D.	0.86
3	N.D.	0.97	N.D.	0.84	N.D.	0.73	N.D.	0.83
4	N.D.	1.69	N.D.	1.47	—	—	—	—
5	N.D.	1.18	N.D.	1.02	N.D.	1.03	N.D.	0.96
6	N.D.	1.11	N.D.	0.86	N.D.	1.06	N.D.	0.97
7	N.D.	1.23	N.D.	0.98	N.D.	1.02	N.D.	0.99
8	N.D.	1.14	N.D.	0.98	N.D.	1.07	N.D.	1.02
9	N.D.	1.17	N.D.	0.99	N.D.	1.01	N.D.	0.95
10	N.D.	1.08	N.D.	0.92	N.D.	0.95	N.D.	0.93
11	N.D.	1.13	N.D.	1.32	N.D.	1.04	N.D.	0.98
12	N.D.	1.19	N.D.	1.00	N.D.	1.01	N.D.	0.93
13	N.D.	1.08	N.D.	0.90	N.D.	0.9	N.D.	0.83
14	N.D.	0.94	N.D.	0.98	N.D.	0.57	N.D.	0.38

N.D.:検出限界値未満

ADI比0.34%)十分に安全であると考えられた。

なお、ソルビン酸及びパラオキシ安息香酸エステル類は使用が認められている加工食品(8群:漬物, 10群:魚介乾製品, 魚肉ねり製品, つくだ煮, 13群:しょう油等)が含まれているため, その加工食品由来と考えられ, また, 安息香酸は天然に存在することが知られているため⁷⁾, 天然由来の可能性が考えられた。

(3)放射性物質

表8のとおり, すべての食品群においてセシウム134及びセシウム137は検出限界値未満であり, 愛媛県内を流通する食品に放射性物質による汚染は確認されなかった。

まとめ

愛媛県内で流通する食品を購入し, マーケットバスケット方式を用いて残留農薬等の一日摂取量を調査したところ, 次のような結果を得た。

- 1 残留農薬は一部の項目が検出されたが, その一日摂取量はEPNを除きADIを大きく下回っていた。
- 2 7群から検出されたEPNは比較的高濃度であったが, ADIを下回っていた。
- 3 食品添加物は一部の項目が検出されたが, その一日摂取量はADIを大きく下回っていた。ADIの設定がない項目でも類縁物質のADIから推定して十分低い濃度

であった。

- 4 すべての食品群から放射性物質は検出されなかった。
- 5 すべての対象化合物についてADIを下回っており, 安全性が確認された。

なお, 本研究は愛媛県立衛生環境研究所特別研究調査事業により行われたものである。

文献

- 1) 国立医薬品食品衛生研究所:農薬等ADI関連情報データベース
- 2) 国立医薬品食品衛生研究所:食品添加物のADI等のデータベース
- 3) 厚生労働省:平成19年度国民健康・栄養調査報告(平成22年3月)
- 4) 厚生労働省医薬食品局:食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法, 食安発第0124001号, 平成17年1月24日
- 5) 厚生労働省医薬食品局:「食品中の食品添加物分析法」の改正について, 食安基発0528第3号, 平成22年5月28日
- 6) 社団法人日本食品衛生協会:食品衛生検査指針 食品添加物編
- 7) 国立医薬品食品衛生研究所:食品添加物含量データベース