

東京都における食品中残留農薬一日摂取量調査（平成29年度）

大町 勇貴^a, 小林 麻紀^a, 酒井 奈穂子^a, 森田 有香^a, 橋本 常生^a

平成29年5月から6月に東京都内で購入した食品（94種類300品目）及び9月に採取した水道水を試料としてマーケットバスケット方式を用いて残留農薬の一日摂取量を調査した。残留農薬は、I群（米・米加工品）、VI群（果実類）、VII群（緑黄色野菜）及びVIII群（その他の野菜・きのこ・海草類）からクロルピリホス、プロチオホス及びアセタミプリド等16農薬が0.001～0.011 ppmの範囲で検出された。喫食した場合における各農薬の推定一日摂取量（EDI）を算出し、一日摂取許容量（ADI）と比較したところ、EDI/ADI比は0.00044～0.86%であり、ヒトへの健康影響はないと考えられた。

キーワード：トータルダイエット，残留農薬，一日摂取許容量（ADI）

はじめに

日常の食事は化学物質のヒトへの暴露の主要な経路の一つと考えられており、個別の食品中の化学物質含有量だけでなく、一日に摂取する総量を用いてヒトへの健康影響を評価することが必要である。東京都では日常の食事を介して食品中に残留する化学物質等の摂取状況を把握するため、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る一日摂取量調査を行っている¹⁾。

食品に残留する農薬については消費者の関心が高く、平成14及び15年には有機塩素系農薬を、18、21及び23年には有機リン系農薬を加え、さらに25及び27年にはネオニコチノイド系農薬についても調査を行い、健康への悪影響を未然に防止し、安全性について科学的根拠を得ることに取り組んできた。

食品に使用される農薬の種類は年々変化しており、使用実態を考慮した検査項目の選定は摂取量調査を行う上で重要となる。平成29年度は厚生労働省が実施した摂取量調査²⁾及び当センターで実施した農産物の残留実態調査³⁻¹¹⁾の結果を参考に項目を選定した。本稿では平成29年度の調査結果について報告する。

実験方法

1. 試料

東京都内の小売店で平成29年5月から6月に購入した食品（94種類300品目）及び9月に採取した水道水を試料として用いた。平成27年度東京都民の健康・栄養状況¹²⁾における「食品群別摂取量」に基づき食品を13食品群、水道水を14群試料に分類し、通常の食事形態に従い調理し、試料を調製した。これらを食品群ごとに混合、均質化し、分析試料とした。これら試料の内訳をTable 1に示した。

Table 1. List of Investigated Category of Food Products and Daily Intake

Food group	Food classification	daily intake(g)
I	Rice and their products	267
II	Other cereals, nuts, potatoes and their products	178
III	Sugars, sweeteners and confectioneries	34.2
IV	Fats and oils and their products	12.1
V	Legumes and their products	57.1
VI	Fruits and their products	107.3
VII	Green and yellow vegetables and their products	87
VIII	Other vegetables, mushrooms, seaweeds and their products	208.7
IX	Beverages	824.4
X	Fish, seafood and their products	67.4
XI	Meat, eggs and their products	128.9
XII	Dairy products	145.7
XIII	Seasoning	92.9
XIV	Drinking water	600

2. 調査対象農薬

厚生労働省が実施した摂取量調査²⁾及び東京都に流通している農産物での検出状況から³⁻¹¹⁾、検出事例のある農薬のうち比較的検出頻度の高い農薬及び毒性の高いものを調査対象農薬とし、有機リン系、ネオニコチノイド系、含窒素系及びその他の農薬の計40種類について調査した（Table 2）。いずれも定量限界は0.001 ppmとした。

3. 試薬

各農薬原液は富士フィルム和光純薬（株）及び関東化学（株）の残留農薬試験用農薬標準品39種類を各々アセトン、メタノール又はアセトニトリルに溶解して標準原液を調製した。

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

Table 2. List of Surveyed Pesticides

Organophosphorus pesticides (14) ¹⁾	[Insecticide] chlorpyrifos, diazinon, dichlorvos (DDVP), ethion, malathion, methamidophos, fenitrothion (MEP), fenthion (MPP), methidathion (DMTP), phorate, pirimiphos-methyl, profenofos, prothiofos, quinalphos
Neonicotinoide pesticides (7)	[Insecticide] acetamiprid, clothianidin, dinotefuran, imidacloprid, nitenpyram, thiacloprid, thiamethoxam
Organonitrogen and Other pesticides (19)	[Insecticide] buprofezin, etofenprox, flonicamid, methomyl, pyridaben, pyriproxyfen, thiodicarb, tolfenpyrad
	[Fungicide] azoxystrobin, boscalid, cyazofamid, imazalil, kresoxim-methyl, mefenoxam, metalaxyl, oxadixyl, pyraclostrobin, tetraconazole, triflumizole

1) Values in parentheses are indicated the number of pesticide

農薬標準混合溶液は各農薬標準原液を混合し、アセトニトリルで10 µg/mlに調製した。これをガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析計（以下、GC-MS/MSと略す）用は*n*-ヘキサンに置換して適宜希釈して用いた。液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計（以下、LC-MS/MSと略す）用は適宜アセトニトリルで希釈して用いた。

有機溶媒は残留農薬試験用及び高速液体クロマトグラフィー用を用いた。その他試薬は特級を用いた。

固相抽出用ミニカラムは、特注のジーエルサイエンス社製InertSep®C18/GC/PSA（充てん量はそれぞれ60 mg/30 mg/60 mg, 容積3 mL）を用いた。

4. 分析法

1) I~XIII 群

試料 10.0 g (IV 群は 5.0 g) を遠沈管に量り採り、I~V, X, XI, XIII 群には 10 mL の水を加えて混合した。これにアセトニトリル飽和ヘキサン 10 mL を加え、1 分間ホモジナイズした。さらにヘキサン飽和アセトニトリル 40 mL を加えて 1 分間ホモジナイズ後、硫酸マグネシウム 8 g, 塩化ナトリウム 4 g 及びクエン酸 3 ナトリウム 2 水和物 3 g を加え、混和し、3,000 rpm で 10 分間遠心分離した。アセトニトリル層を分取し、アセトニトリルで 40 mL に定容し抽出溶液とした。

あらかじめトルエン・アセトニトリル (3:17) 混液 10 mL でコンディショニングしたInertSep® C18/GC/PSA ミニカラムを2本用意し、それぞれに抽出溶液2 mLを負荷し、トルエン・アセトニトリル (3:17) 混液10 mLで溶出した。全溶出液を窒素吹付濃縮装置で濃縮した後、一方の残さに*n*-ヘキサンを加えて正確に1 mLとしたものをGC-MS/MS測定試験溶液に、他方の残さにアセトニトリルを加えて正確に2 mLとしたものをLC-MS/MS測定試験溶液とした。

2) XIV 群

試料 20 mL をケイソウ土カラムに負荷し、10 分間放置した後、酢酸エチル 200 mL で溶出し、2~3 mL まで減圧濃縮した。*n*-ヘキサンを加えて正確に 10 mL としたものを GC-MS/MS 測定試験溶液とした。

LC-MS/MS の測定では試料を直接注入し、分析した。

3) 添加回収試験

I~XIII群の各試料に農薬混合標準溶液を試料中濃度0.01 ppmとなるよう添加し、回収試験 (n=3) を実施したところ、回収率が70~120%であることを確認した。

5. 測定条件

1) ガスクロマトグラフ-タンデム型質量分析計

Waters社製 Quattro microGC.

大量注入装置：アイスティサイエンス社製 LVI-S200

2) GC条件

カラム：Agilent社製DB-5MS (0.25 mm i.d.×30 m, 0.25 µm), キャリアーガス：ヘリウム, カラム温度：50°C (4 min) -15°C/min-125°C (0 min) -5°C/min-300°C (9 min), 注入量：25 µl, 注入方法：PTV, 注入口温度：70°C (0.3 min)-120°C/min-240°C-50°C/min-290°C (47.3 min)

3) GC-MS/MS条件

イオン化法：ESI(+), イオン化電圧：70 eV, イオン源温度：250°C, インターフェイス温度：290°C, コリジョンガス：アルゴン, 検出器電圧：500 V

化合物毎の測定条件をTable 3に示した。

Table 3. SRM Settings for Positive Ion MS-MS Analysis of Pesticides(GC-MS/MS)

Pesticide	Quantitation ion	Collision energy(eV)	Confirmation ion	Collision energy(eV)
fenitrothion (MEP)	277 > 260	4	277 > 109	14
fenthion (MPP)	278 > 109	16	278 > 169	14
phorate	260 > 75	8	231 > 203	4
profenofos	339 > 269	12	337 > 367	12
prothiofos	309 > 239	16	309 > 221	20

4) 液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計

Waters社製 XevoTQD.

5) LC条件

分析カラム: Waters 社製 AtlantisT3 (2.1 mm i.d.×100 mm, 3 μm), 移動相: A 液 0.1%(v/v)ギ酸含有 5 mM 酢酸アンモニウム溶液, B 液 0.1%(v/v)ギ酸含有 5 mM 酢酸アンモニウムアセトニトリル溶液, グラジエント条件: 0 分 A : B=97:3→1 分 A : B=97:3→5 分 A:B=3:97→10 分 A : B=3:97→12.1 分

注入量: 5 μl, 流量: 0.3 mL/min, カラム温度: 40°C

6) LC-MS/MS条件

イオン化法: ESI(+), キャピラリー電圧: 3.9 kV, ソース温度: 150°C, デソルベーション温度: 450°C, コーンガス流量: N₂, 5 L/h, デソルベーションガス流量: N₂,

800 L/h

化合物毎の測定条件をTable 4に示した.

Table 4. SRM Settings for Positive Ion MS-MS Analysis of Pesticides(LC-MS/MS)

Pesticide	Corn voltage(V)	Quantitation ion	Collision energy(eV)	Confirmation ion	Collision energy(eV)
acetamiprid	34	223 > 126	20	223 > 56	15
azoxystrobin	28	404 > 372	15	404 > 329	30
boscalid	41	342 > 139	20	342 > 307	20
buprofezin	31	306 > 201	12	306 > 57	20
chlorpyrifos	36	349 > 97	32	349 > 198	20
clothianidin	24	250 > 169	12	250 > 132	18
cyazofamid	26	325 > 107	20	325 > 261	10
diazinon	31	305 > 169	22	305 > 96	35
dichlorvos	34	221 > 109	22	221 > 79	34
dinotefuran	25	203 > 129	10	203 > 114	12
ethion	30	385 > 199	10	385 > 142	25
etofenprox	26	394 > 177	15	394 > 106	43
flonicamid	40	230 > 203	15	230 > 148	25
imazalil	40	297 > 159	22	297 > 69	22
imidacloprid	34	256 > 209	15	256 > 175	20
kresoxim-methyl	24	314 > 206	7	314 > 116	12
malathion	20	331 > 127	12	331 > 99	24
mefenoxam	26	280 > 220	13	280 > 192	17
metalaxyl	26	280 > 220	13	280 > 192	17
methamidophos	28	142 > 93	13	142 > 124	13
methidathion (DMTP)	18	303 > 145	10	303 > 85	20
methomyl	26	163 > 88	10	163 > 106	10
nitenpyram	31	271 > 224	12	271 > 125	25
oxadixyl	40	279 > 219	10	279 > 132	34
pirimiphos-methyl	36	306 > 108	32	306 > 164	22
pyraclostrobin	31	388 > 193	12	388 > 163	25
pyridaben	28	365 > 147	24	365 > 309	12
pyriproxyfen	32	322 > 96	14	322 > 227	14
quinaphos	24	299 > 162	24	299 > 96	30
tetraconazole	41	372 > 159	30	372 > 70	20
thiacloprid	41	253 > 126	20	253 > 90	40
thiamethoxam	28	292 > 211	12	292 > 132	22
thiodicarb	26	355 > 107	16	355 > 87	16
tolfenpyrad	64	384 > 91	54	384 > 117	38
triflumizole	25	346 > 278	10	346 > 73	15

結果及び考察

1. 検出状況

平成29年度に都内に流通していた食品 (94種類300品目) 及び水道水を試料としてマーケットバスケット方式を用いて残留農薬の一日摂取量を調査した. その結果, I群 (米・米加工品), VI群 (果実類), VII群 (緑黄色野菜), VIII群 (その他の野菜・きのこ・海藻類) から16農薬が0.001~0.011 ppmの範囲で検出された. 結果をTable 5に示した. 農薬の検出された食品群はすべて農産物であった. また, 検出された農薬は試料調製に使用したいずれかの農産物に適用可能であり, 適用範囲を逸脱した不適切な使用はなかったと考える.

Table 5. Pesticide Residues in Food Products

Food group	Food classification	Pesticide	Concentration (ppm)
I	Rice and their products	dinotefuran	0.002
VI	Fruits and their products	acetamiprid	0.002
		azoxystrobin	0.001
		chlorpyrifos	0.003
		clothianidin	0.004
		imazalil	0.005
		methomyl	0.001
		prothiofos	0.006
VII	Green and yellow vegetables and their products	tetraconazole	0.002
		boscalid	0.005
		clothianidin	0.002
		cyazofamid	0.004
		etofenprox	0.011
		kresoxim-methyl	0.001
		dinotefuran	0.01
VIII	Other vegetables, mushrooms, seaweeds and their products	pyraclostrobin	0.002
		pyriproxyfen	0.002
		tetraconazole	0.005
		dinotefuran	0.002
		nitenpyram	0.003

I群からは1種類の農薬 (ジノテフラン) が0.002 ppm検出された. 同時期に当センターで実施した米の残留実態調査においてもジノテフランは検出されたが, 基準値の超過は認められなかった. I群の米は日本人の主食であり, IX群 (嗜好飲料) 及びXIV群 (飲料水) を除くすべての群の中で最も摂取量が多い. I群に残留する農薬の濃度が高くなると, 都民の健康に与える影響も大きくなると考えられるため, 今後も残留実態の動向に注視していきたい.

VI群からは8種類の農薬 (アセタミプリド, アゾキシストロビン, イマザリル, クロチアニジン, クロルピリホス, テトラコナゾール, プロチオホス及びメソミル) が0.001~0.006 ppmの範囲で検出された. メソミルを除く7種類の農薬は, 同時期に当センターで実施した農産物 (果実類) の残留実態調査^{9,11)}においても検出されており, 同様の残留傾向であった. また, イマザリルについてはVI群のみに残留が認められた. これは, 柑橘類及びバナナに対する防かび剤として使用されたと考えられる.

VII群からは9種類の農薬（エトフェンプロックス、クロキシメチル、クロチアジソン、シアゾファミド、ジノテフラン、テトラコナゾール、ピラクロストロビン、ピリプロキシフェン及びボスカリド）が0.001~0.011 ppmの範囲で検出された。エトフェンプロックス及びシアゾファミドを除く7種類の農薬は、同時期に当センターで実施した農産物（野菜類）の残留実態調査^{10,11)}においても検出されており、同様の残留傾向であった。

また、残留実態調査^{10,11)}では1つの農産物に対して複数の農薬が検出されており、今回の摂取量調査において農薬が複数使用されている農産物があると推察される。

VIII群からは2種類の農薬（ジノテフラン及びニテンピラム）が0.002~0.003 ppmの範囲で検出された。検出した2種類の農薬は、同時期に当センターで実施した農産物（野菜類）の残留実態調査^{10,11)}においても、きゅうり及びねぎから検出されている。また、VIII群で使用した食材のうち、きゅうり、ねぎ、なす及びキャベツの近年の残留実態状況を見ると、毎年高い確率でジノテフラン及びニテンピラムが残留しており、今回のVIII群の結果もこれらの食材に起因している可能性が高いと考えられる。

今回の摂取量調査では、果実や野菜等使用した食品の一部に輸入品が含まれていた。これら輸入品の近年の残留実態^{3,4,6,7,9,10)}と摂取量調査の結果を比較すると同様の検出傾向がみられた。そのため、輸入品を使用することが調査結果に少なからず影響したと考えられる。輸入品は、産地によって検出する農薬に偏りがみられたり、1つの農産物から複数の農薬が検出された事例もあるため^{3,4,6,7,9,10)}、摂取量調査では輸入品の影響を考慮した食品の選定が重要と考えられる。

残留農薬の一日摂取量調査は、厚生労働省においても毎年度実施されている。平成29年度の調査は全国14の自治体と協力して実施され、結果が公表されている¹³⁾。東京都と厚生労働省の結果を比較したところ、調査対象農薬は一部異なるものの、検出された農薬及び食品群、残留濃度は同様の結果であり、全国的に見ても東京都の調査結果は平均的であった。また、VI群、VII群、VIII群から農薬が検出される割合は高く、今後も果実類及び野菜類の残留実態に注視する必要がある。

2. 一日摂取量の推定及び一日摂取許容量との比較

食品群ごとの分析値に、「東京都民の健康・栄養状況」の一日摂取量に基づきサンプリングし、調理した後の重量を乗じ、その値を14食品群すべて合計し、一日当たりの摂取量を求めた。次に大人の体重を50 kgとした場合の体重1 kg当たりの推定一日摂取量（EDI）を算出し、一日摂取許容量（ADI）との比を求めた（Table 6）。

各農薬のEDI/ADI比は、0.00044%~0.86%と低く、ADIを大きく下回っていた。検出の見られた食品群を都民が一生に渡って毎日摂取したとしても、健康に影響を生じる恐れがないものと考えられる。

本調査は東京都福祉保健局健康安全全部環境保健衛生課と協力して行ったものである。

Table 6. Distribution of EDI/ADI Ratio for Detection Pesticides in Food Products

Pesticide	EDI ¹⁾ (µg/day/kg)	ADI ²⁾ (mg/kg·bw/day)	EDI/ADI (%)
Organophosphorus pesticides			
Insecticide			
chlorpyrifos	0.0064	0.001	0.64
prothiofos	0.013	0.0015	0.86
Neonicotinoide pesticides			
Insecticide			
acetamiprid	0.0043	0.071	0.0060
clothianidin	0.012	0.097	0.012
dimotefuran	0.034	0.22	0.016
nitentpyram	0.013	0.53	0.0024
Organonitrogen and Other pesticides			
Insecticide			
etofenprox	0.018	0.031	0.057
methomyl	0.0021	0.02	0.011
pyriproxyfen	0.0032	0.1	0.0032
Fungicide			
azoxystrobin	0.0021	0.18	0.0012
boscalid	0.008	0.044	0.018
cyazofamid	0.0064	0.17	0.0037
imazalil	0.011	0.03	0.037
kresoxim-methyl	0.0016	0.36	0.00044
pyraclostrobin	0.0032	0.034	0.0094
tetraconazole	0.012	0.004	0.31

1) EDI: Estimated daily intake, 2) ADI: Acceptable daily intake

ま と め

東京都内の小売店で平成29年5月から6月に購入した食品（94種類300品目）及び9月に採取した水道水を試料としてマーケットバスケット方式を用いて残留農薬の一日摂取量を調査した。

残留農薬は、I群（米・米加工品）、VI群（果実類）、VII群（緑黄色野菜）及びVIII群（その他の野菜・きのこ・海藻類）からクロルピリホス、プロチオホス及びアセタミプリド等16農薬が0.001~0.011 ppm検出された。喫食した場合における各農薬の推定一日摂取量（EDI）を算出し、ADIと比較したところ、EDI/ADI比は0.00044~0.86%であり、ヒトへの健康影響はないと考えられる。都民の食の安全を確保するため、今後も農薬の使用実態に注視し、一日摂取量調査を継続していく必要がある。

文 献

- 1) 東京都：都民の化学物質等摂取状況調査結果報告書（平成11年度から平成26年度までの16年間のまとめ、
http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/smph/kankyo/kankyo_eisei/kagakutaisaku/shokuhin/houkokusho.html（2019年10月9日現在、なお本URLは変更または抹消の可能性がある）

- 2) 厚生労働省：平成28年度 食品中の残留農薬等の一日摂取量調査結果,
<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinanzentu/0000201935.pdf> (2019年10月9日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 3) 八巻ゆみ子, 富澤早苗, 大塚健治, 他：東京健安研七 年 報, **67**, 203-210, 2016.
- 4) 相澤正樹, 富澤早苗, 大塚健治, 他：東京健安研七 年 報, **67**, 211-221, 2016.
- 5) 大塚健治, 増淵珠子, 富澤早苗, 他：東京健安研七 年 報, **67**, 223-229, 2016.
- 6) 吉川聡一, 富澤早苗, 大塚健治, 他：東京健安研七 年 報, **68**, 183-194, 2017.
- 7) 長谷川恵美, 富澤早苗, 大塚健治, 他：東京健安研七 年 報, **68**, 195-203, 2017.
- 8) 上條恭子, 富澤早苗, 大塚健治, 他：東京健安研七 年 報, **68**, 205-212, 2017.
- 9) 富澤早苗, 上條恭子, 増淵珠子, 他：東京健安研七 年 報, **69**, 171-180, 2018.
- 10) 渡邊趣衣, 増淵珠子, 富澤早苗, 他：東京健安研七 年 報, **69**, 181-189, 2018.
- 11) 増淵珠子, 上條恭子, 富澤早苗, 他：東京健安研七 年 報, **69**, 191-196, 2018.
- 12) 東京都：平成27年東京都民の健康・栄養状況（平成27年国民健康・栄養調査 東京都・特別区・八王子市・町田市実施分集計結果）,
http://www.fukushihoken.metro.tokyo.jp/kenkou/kenko_zukuri/ei_syo/tomineiyou.html (2019年10月9日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
- 13) 厚生労働省：平成29年度 食品中の残留農薬等の一日摂取量調査結果,
<https://www.mhlw.go.jp/content/000500686.pdf> (2019年10月9日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性がある)

Analytical Study of Daily Dietary Intake of Pesticide Residues in Tokyo (Fiscal Year 2017)Yuki OMACHI^a, Maki KOBAYASHI^a, Naoko SAKAI^a, Yuka MORITA^a, and Tsuneo HASHIMOTO^a

The daily dietary intake of pesticide residues was investigated by the market basket method using food (94 species, 300 samples) purchased in Tokyo from May to June 2017, as well as tap water collected in September. Sixteen pesticides including chlorpyrifos, prothiophos and acetamiprid were detected between 0.001 and 0.011 ppm from group I (rice and their products), group VI (fruits and their products), group VII (green and yellow vegetables and their products) and group VIII (other vegetables, mushrooms, seaweeds and their products). The estimated daily intake (EDI) of each pesticide was calculated and compared with the acceptable daily intake (ADI). The EDI/ADI ratios ranged from 0.00044 to 0.86%. Therefore, it was indicated that there is no harm to people living in Tokyo.

Keywords: total diet, pesticide residue, acceptable daily intake (ADI)

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan