

令和 3 年 6 月 30 日現在

機関番号：83907

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15801

研究課題名(和文)流通食品中農薬等の存在確認を可能とする分析法確立及び基準値設定における適格性検証

研究課題名(英文) Establishment of an analytical method that can confirm the presence of pesticide residues in distributed foods and verification of eligibility for the maximum residue limits set for foods

研究代表者

渡邊 美奈恵 (Watanabe, Minae)

愛知県衛生研究所・衛生化学部生活科学研究室・技師

研究者番号：90525768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：農薬の残留基準は、対象とする食品により農薬本体だけでなく、代謝物等も含めた基準値が設定されている。本研究では、流通食品中に残留している農薬本体及びその代謝物等の存在確認を可能とする高感度分析法を確立し、残留基準値設定における科学的根拠となるデータを収集し、その適格性を検証することを目的とした。分析法を確立したのち、県内の流通食品について残留実態調査を実施したところ、一部の野菜・果実、野菜加工品から農薬本体と代謝物等が同時に検出された。今回の調査結果により、基準値設定における有用なデータが収集でき、食品の種類によって農薬本体と代謝物等の存在割合に特徴的な規則性がある可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

食品中の残留農薬については、農薬本体の検出事例は数多く報告されているが、代謝物等についてはほとんどなく、十分に把握されていない。今回、食品中の残留農薬及びその代謝物等の一斉分析法を確立し、流通食品中の実態調査を実施した結果、野菜、果実及び加工食品から農薬本体とともにその代謝物等が検出され、実際にヒトが経口摂取する可能性のある代謝物等についての有用なデータが得られた。また、食品の種類によって本体と代謝物等の存在割合に特徴的な規則性があることが示唆された。今回得られた調査結果の残留基準値設定及び曝露評価への活用が期待される。

研究成果の概要(英文)：The maximum residue limit of pesticides is set to include not only pesticides but also their metabolites, depending on the target food. In this study, we established a highly sensitive analytical method that can confirm the presence of pesticide residues and their metabolites in distribution foods, and collected data that is the scientific basis for setting standard values. Furthermore, the eligibility of the standard values were verified using the obtained data. After establishing the simultaneous analysis method, we investigated pesticide residues in foods distributed in Aichi Prefecture. As a result, pesticide residues and their metabolites were detected simultaneously in some vegetables, fruits and processed foods. This study provided beneficial data for setting standard values. Our results suggested that the abundance ratio of pesticide residues and their metabolites has a characteristic regularity depending on the type of food.

研究分野：衛生学・公衆衛生学

キーワード：残留農薬 食品分析 食品衛生 流通食品 実態調査

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

食品中の農薬の残留基準値は、農薬本体（親化合物）だけでなく、代謝物等を含めたり含めなかったりしているが、これは作物残留試験や家畜残留試験、曝露評価等の結果に基づくものであり、畜水産物については、多くの農薬で代謝物等も含めた残留基準値が設定されているが、農産物は、流通品にはほとんど含まれないと推定され、多くの農薬で本体のみの基準とされている。しかし、実際のところ、多くの野菜、果実から代謝物等が検出されており、中には代謝物等の方が検出濃度の高いものもあった。すべての作物において作物残留試験が実施されているわけではなく、この試験もかなり高濃度で実施されていることから、実際の流通品に代謝物等がどの程度存在しているか、その残留実態には未知の部分が多い。厚生労働省等が実施している実態調査においても食品中の代謝物等の存在実態は明確に把握されていない状況である。残留基準値における代謝物等の取り扱いについては、科学的根拠となるデータが不足しているのは明らかであり、基準値が適正な数値で設定されていない可能性も否定できないため、早急に実態調査を実施する必要がある。近年、ガスクロマトグラフ-タンデム質量分析計 (GC-MS/MS) 及び液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計 (LC-MS/MS) といった測定機器、試料の前処理法の進歩により、農薬本体及び代謝物等の高感度分析が可能となっている。最近では、有機リン系だけでなく、ピレスロイド系、ネオニコチノイド系殺虫剤でも尿中バイオマーカー測定における曝露評価が進展しており、農薬の曝露評価としての代謝物等の利用価値は高い。このことから、食品中の残留実態を把握し、尿中から検出された農薬本体及び代謝物等との照合を行い、曝露バイオマーカーとしての適格性についても検証することが必要と考える。

2. 研究の目的

流通している食品中に残留している農薬本体及びその代謝物等の存在確認を可能とする高感度分析法を確立し、残留基準値設定における科学的根拠となるデータを収集して、その適格性を検証するとともに、食品の種類により両者の存在割合に特徴的な規則性があるかどうかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

野菜・果実、玄米及び冷凍食品等野菜加工品については、試料からアセトニトリルでホモジナイズ抽出し、溶媒を留去後、残渣を酢酸エチルに再溶解して無水硫酸ナトリウムで脱水後、GPC (ゲル浸透クロマトグラフィー)、グラファイトカーボン、シリカゲル等の固相ミニカラムにより精製する方法とした。食肉、牛乳については、試料中の脂肪組織等を溶解しながら、水溶性の高い代謝物等を効率よく抽出する方法として、酢酸酸性下で n-ヘキサン及びアセトニトリルを用いてホモジナイズ抽出し、GPC 処理後に SAX/PSA 連結ミニカラムで精製する方法とした。

測定は、感度、選択性に優れ、農薬本体と代謝物等の同時定量が可能な LC-MS/MS を主に採用し、C18 カラムに移動相として 5 mM 酢酸アンモニウム溶液とアセトニトリルを用いたグラジエントモードによる分離条件を用いた。

対象化合物は、農薬本体 113 種類 (アセタミプリド、チアクロプリド、イプロジオン等)、代謝物等 22 種類 (IM-2-1、チアクロプリドアミド等) とし、定量限界値を 0.01 ppm に設定した。なお、定量限界値未満で農薬等の存在が確認できた場合は痕跡値 (Tr) とした。

4. 研究成果

(1) 実態調査

令和元年 7 月から令和 3 年 3 月まで県内に流通していた食品について、農薬本体及びその代謝物等の測定を行った。野菜・果実 (32 種類 100 検体)、玄米 (10 検体)、食肉 (3 種類 20 検体)、牛乳 (10 検体) 及び冷凍食品等野菜加工品 (21 種類 39 検体) の合計 179 検体を調査した結果、野菜・果実 (25 種類 55 検体)、玄米 (2 検体) 及び冷凍食品等野菜加工品 (4 種類 6 検体) の合計 63 検体から農薬 (代謝物等含む) が検出された。牛肉、豚肉、鶏肉及び牛乳からは農薬本体、代謝物等ともに検出されなかった。また、定量限界値未満の痕跡レベルでの残留実態及びその規則性を把握するため、痕跡値も含めて積極的にデータを収集したところ、野菜・果実 (8 種類 10 検体)、冷凍食品等野菜加工品 (4 種類 7 検体) において農薬本体と代謝物等が同時に検出された (表 1)。

表1 農薬本体と代謝物が同時に痕跡値以上検出された食品

品名	農薬名	検出数/検体数
いちご	アセタミプリド	1 / 6
いちじく	アセタミプリド	3 / 3
ぶどう	アセタミプリド	1 / 3
	イプロジオン	1 / 3
すもも	アセタミプリド	1 / 3
きんかん	アセタミプリド	1 / 2
かんきつ類	アセタミプリド	1 / 3
	イプロジオン	1 / 3
きゅうり	アセタミプリド	1 / 1
なす	トリフルミゾール	1 / 8
えだまめ(冷凍食品)	アセタミプリド	4 / 5
カリフラワー(冷凍食品)	アセタミプリド	1 / 3
そら豆(冷凍食品)	アセタミプリド	1 / 2
モロヘイヤ(冷凍食品)	アセタミプリド	1 / 1

これらの調査結果から、食品の種類によって農薬本体と代謝物等の存在割合に特徴的な規則性がある可能性が示唆された。

(2) 農薬本体とその代謝物の食品別存在割合

食品から検出された残留農薬等において、本体とともに代謝物等も同時に検出されることが多いアセタミプリドに着目した。アセタミプリドの残留基準は、農産物においては農薬本体のみ、畜水産物においては農薬本体とその代謝物である IM-2-1 をアセタミプリドに換算したものの和となっている。農薬評価書によれば、アセタミプリドは容易に IM-2-1 に変化しやすいとされており、作物残留試験において野菜等からアセタミプリドとともに IM-2-1 が高頻度に検出されている。また、施用から経過日数が短い場合は農薬本体の残留が多くみられ、経過日数が長くなるにつれて本体、代謝物ともに徐々に減少し、代謝物の存在割合が高くなる傾向が示唆されている。これらの結果を踏まえ、アセタミプリドと IM-2-1 の同時分析法を確立し、平成 26 年から残留実態調査を開始しており、今回の調査も含めて野菜・果実 (53 種類 415 検体)、食肉 (3 種類 120 検体)、牛乳 (60 検体)、玄米 (62 検体) 及び冷凍食品等野菜加工品 (31 種類 158 検体) の合計 815 検体を調査した。その結果、痕跡値以上のアセタミプリドあるいは IM-2-1 が検出されたのは、野菜・果実 (24 種類 59 検体)、冷凍食品等野菜加工品 (8 種類 35 検体) の合計 94 検体であった (表 2)。牛肉、豚肉、鶏肉及び牛乳からはアセタミプリド、IM-2-1 ともに検出されなかった。野菜・果実においては IM-2-1 のみ検出された事例はなく、IM-2-1 に比べ、アセタミプリドの方が検出濃度が高かった。しかし、いちじく、えだまめのようにアセタミプリドが痕跡値であるにもかかわらず、IM-2-1 が 0.01 ppm を超えて検出された事例もあった。冷凍食品等野菜加工品においては、IM-2-1 のみ検出された事例があり、えだまめ (冷凍食品) はアセタミプリドよりも IM-2-1 の方が高濃度で検出された。これらの結果から、アセタミプリドの残留基準値には代謝物も含める必要性が示唆された。なお、IM-2-1 をアセタミプリドに換算し、合算値とした場合でも残留基準値を超過した検体はなかった。

表2 アセタミプリド及びIM-2-1の食品別検出結果

品名	検査数	アセタミプリド		IM-2-1	
		検出数	濃度範囲(ppm)	検出数	濃度範囲(ppm)
いちご	28	12	Tr ~ 0.51	8	Tr
ぶどう	16	6	Tr ~ 0.01	3	Tr ~ 0.01
すもも	6	3	Tr ~ 0.03	3	Tr
かんきつ類	14	6	Tr	3	Tr
いちじく	8	5	Tr	5	Tr ~ 0.02
メロン類果実	29	1	0.01	1	Tr
トマト	20	3	Tr ~ 0.09	3	Tr ~ 0.05
なす	17	2	0.01 ~ 0.04	1	Tr
きゅうり	5	2	Tr ~ 0.01	1	Tr
ほうれんそう	17	2	0.01 ~ 1.03	2	Tr ~ 0.51
セロリ	8	3	Tr ~ 0.01	3	Tr
えだまめ	1	1	Tr	1	0.01
えだまめ(冷凍食品)	29	18	Tr ~ 0.07	22	Tr ~ 0.10
オクラ(冷凍食品)	8	4	Tr ~ 0.02	3	Tr

また、冷凍食品等野菜加工品 (えだまめ、オクラ等) において、IM-2-1 だけでなく、アセタミプリド、チアクロプリド、イミダクロプリド及びニテンピラムの最終代謝物である 6-クロロニコチン酸 (6-CNA) の存在を確認した。6-CNA は、アセタミプリド及び IM-2-1 が同時に痕跡値以上検出された食品から高頻度で検出された (図 1)。両者は尿中からの曝露バイオマーカーとして認識されているが、本研究により食品中に存在することが確認されたことから、すべてが人体や家畜における代謝による生成物ではないと推察された。

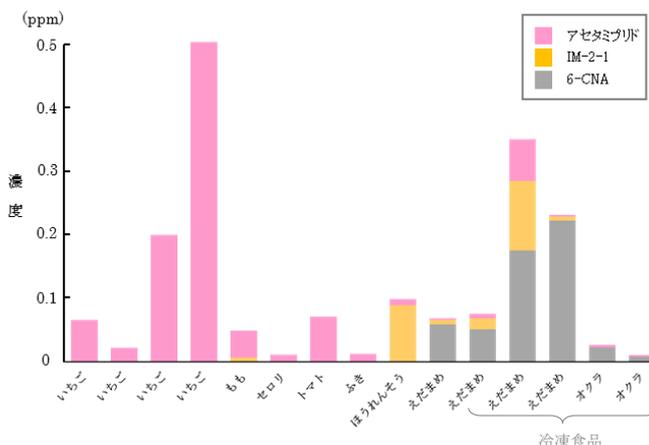


図1 アセタミプリド、IM-2-1 及び 6-CNA の食品別検出濃度 (換算後合算)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 加藤千佳、諏訪優希、尾内彩乃、原田知美、青木梨絵、長谷川真照、舘 昌彦、渡邊美奈恵、棚橋高志
2. 発表標題 水環境における農薬類等の分析法検討
3. 学会等名 第56回全国衛生化学技術協議会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 服部靖子、原田知美、渡邊美奈恵、棚橋高志
2. 発表標題 水道水中のグルホシネート、グリホサート及びAMPAのHPLC-FLによる同時分析法の検討
3. 学会等名 日本薬学会 第141年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------