

31. 「野菜・果物を濃縮した健康食品」中の 残留農薬実態調査

○佐藤 環 （福岡県保健環境研究所）

【研究目的】

GC-MS/MS 及び LC-MS/MS による残留農薬迅速一斉分析法を用いて、「野菜・果物を濃縮した健康食品」中の農薬の残留実態を把握し、消費者の食の安全の確保に寄与する。

【研究の必要性】

毎年、厚生労働省が行う国民健康・栄養調査¹⁾によると、国民の野菜と果物類の一日摂取量は目標値（野菜 350g、果物 200g）を満たしていない。これを補う目的として、野菜や果物類を濃縮したスムージーやサプリメント等の機能的な健康食品が、手軽に豊富な栄養成分を摂取可能な点で注目を集め利用が広まっている。一方で野菜・果物を濃縮した健康食品の製造工程において、原料となる野菜や果物に農薬が残留している場合には、食品成分の濃縮と同時に農薬の濃縮も懸念される。

福岡県では農作物中の残留農薬検査やマーケットバスケット方式による食品中残留農薬の一日摂取量調査を実施している²⁾が、このような健康食品は対象となっておらず情報が不足している。健康意識に加えて消費者の食の安全への関心も高まっている近年において、野菜・果物を濃縮した健康食品中の農薬の残留実態を把握し情報提供することは消費者の安全な食生活を確保する上で極めて重要であると考えられる。

【研究計画】

1) 試料

福岡県内に流通する、あるいはインターネットで入手可能な野菜・果物を濃縮した健康食品（飲料、粉末、サプリメント等）43 検体について実態調査を行った。試料とした食品に表示されている原材料野菜や果物名の一例を表 1 に示す。

表 1 試料に表示されている原材料野菜・果物

試料名（一例）	原材料として含まれる野菜・果物
飲料	ブロッコリー、セロリ、キャベツ、レタス、ほうれん草、大根葉、小松菜、パセリ、りんご、レモン
粉末	大麦若葉、ケール、オクラ、キャベツ、にんじん、かぼちゃ、ごぼう、さつまいも、さといも、しいたけ、ブロッコリー、明日葉、アスパラガス、えだまめ、小松菜、セロリ、大根、大根葉、玉ねぎ、パセリ、ほうれん草、レモン、れんこん
サプリメント	ケール、ブロッコリー、紫いも、玉ねぎ、さつまいも、かぼちゃ、とうもろこし、白菜、にんじん、シモン芋、小松菜、モロヘイヤ、キャベツ、ほうれん草、大根葉、里芋、桑の葉、ニンニク、ショウガ、パセリ、ごぼう、セロリ、明日葉、ゴーヤ、ヨモギ、大根、アスパラガス、赤シソ、枝豆、オクラ、やまいも、大麦若葉

2) 分析対象農薬

GC-MS/MS : 関東化学社製の農薬混合標準溶液 48、63、70、73、77、79 及び 1598 に含まれる 301 種類にエトリムホスを追加した 302 種類

LC-MS/MS : 関東化学社製の農薬混合標準溶液 54、58、78、45 及び 55 に含まれる 136 種類にアセタミプリド、アルジカルブスルホキシド、シアゾファミド、ジノテフランを追加した 140 種類 (混合標準溶液 45 及び 55 は酸性農薬)

3) 測定条件

GC-MS/MS の測定条件を表 2、LC-MS/MS の測定条件は表 3 に示した。各農薬の最適な MRM 条件を設定し測定に用いた (MRM 条件は省略)。

表 2 GC-MS/MS 測定条件

GC装置	: SCION 456-GC (BRUKER社製)
MS装置	: SCION TQ (BRUKER社製)
分析カラム	: HP-5MS (Agilent社製、30m×0.25mm i. d., 0.25µm)
昇温条件	: 50°C (1min) -25°C/min-125°C (0min) -10°C/min-300°C (6.5min)
Heガス流量	: 1.1 mL/min (コンスタントフロー)
注入量	: 1µL (スプリットレス)
注入口温度	: 250°C
トランスファーライン温度	: 280°C
イオン化法	: EI
イオン源温度	: 250°C
測定モード	: MRM

表 3 LC-MS/MS 測定条件

HPLC装置	: Acquity (Waters社製)
MS装置	: Xevo TQ MS (Waters社製)
分析カラム	: InertSustainC18 (GL Sciences社製、2.1×150mm, 5µm)
移動相	: A : 5mM 酢酸アンモニウム水溶液 B : 5mM 酢酸アンモニウム含有メタノール
カラム温度	: 40°C
グラジエント条件	: A/B (%) : 85/15-(1min)-60/40-(4min)-50/50-(1min)-30/70-(5min)-5/95(4min)
流速	: 0.2mL/min
注入量	: 5µL
イオン化法	: ESI(+)/(−)
脱溶媒ガス温度	: 400°C
キャピラリー電圧	: 1.5kV
測定モード	: MRM

4) 試験溶液の調製

4-1. 抽出³⁾

試料約 10 g を採取した後、水分の少ない試料は蒸留水 10 mL を添加してよく混和した。続いて、アセトニトリル 10 mL を加えて 10000 rpm で 1 分間ホモジナイズ抽出した。セラミックホモジナイザ 2 個、塩化ナトリウム 1 g、クエン酸三ナトリウム二水和物 1 g、クエン酸水素二ナトリウム 0.5 g 及び無水硫酸マグネシウム 4 g を加え、1 分間激しく振とうした後遠心分離した (3000 rpm、10 分間)。

4-2. C18/SAX/PSA (200/100/100 mg) 積層ミニカラム精製

①GC-MS/MS : 得られたアセトニトリル層の 0.5 mL をミニカラムに通液し、溶出した液を回

収した。続いて、アセトニトリル 0.5 mL で溶出し、回収した液と合わせた。窒素気流下で濃縮乾固し、500 ppm PEG 含有 0.5 ppm クリセイン-d12 アセトン溶液 0.1 mL で定容したものを GC-MS/MS 試験溶液とした。

②LC-MS/MS-1：得られたアセトニトリル層の 0.5 mL をミニカラムに通液し、溶出した液を回収した。続いて、アセトニトリル 0.5 mL で溶出し、回収した液と合わせた。溶出液を窒素気流下で濃縮乾固し、メタノール 2 mL で定容したものを LC-MS/MS 試験溶液とした。

③LC-MS/MS-2（酸性農薬）：得られたアセトニトリル層の 0.5 mL をミニカラムに負荷して目的成分を保持した。ギ酸/アセトニトリル/蒸留水（2/50/50）2 mL で溶出したものを LC-MS/MS 試験溶液とした。

5) 定量

GC-MS/MS はシリンジスパイクを用いた内部標準法、LC-MS/MS は絶対検量線法を用いた。

6) 添加回収試験

採取した試料に試料中濃度として 0.01 µg/g（一部の農薬は 0.05 µg/g）となるように農薬混合標準溶液を添加後、上記 4)～5)の方法に従い試験溶液を調製し定量した（n=3）。各農薬の添加量に対する測定量を添加回収率（%）として算出した。予め未添加試料を分析し対象農薬が検出された場合には、測定量から試料中濃度を差し引いた後に算出した。

7) 定量下限

本試験法の報告定量下限は 0.0005 µg/g とした。この濃度は、単一の野菜・果物類において、今回分析対象とした農薬のうち最も残留基準の低いテルブホス（0.005 µg/g）の 1/10 の濃度である。この濃度に相当する標準溶液が S/N>10 で検出可能であることを確認した。

8) 摂取量の推定

算出した試料中濃度（µg/g）から、検体および農薬ごとの一日摂取量を推定した。一日摂取目安量には、各試料に記載の推奨値を用いた。

$$\text{一日摂取量 (}\mu\text{g/day)} = \text{試料中濃度 (}\mu\text{g/g)} \times \text{一日摂取目安量 (g/day)}$$

また、一日摂取許容量（ADI）（µg/kg/day）⁴⁾に対して一日摂取量（µg/day）の最大値の占める割合（対 ADI 比）を算出した。なお、ヒトの体重は平均体重 55kg を用いた。

$$\text{対 ADI 比 (\%)} = \text{最大一日摂取量 (}\mu\text{g/day)} / \{ \text{ADI (}\mu\text{g/kg/day)} \times 55 \text{ (kg)} \} \times 100$$

【実施内容・結果】

GC-MS/MS 及び LC-MS/MS による残留農薬迅速一斉分析法を用いて、野菜・果物を濃縮した健康食品中の残留農薬実態調査を行った。定量下限以上の濃度で検出された農薬について、検出した検体数、検出濃度範囲、推定した最大一日摂取量及び対 ADI 比を表 4 に示す。

表4 実態調査の結果

農薬の種類	農薬名	検出数*1	検出濃度 (µg/g)		最大一日摂取量 (µg/day) *2	一日摂取許容量 (ADI) (µg/day) *3	対ADI比 (%)	
			最小値	最大値				
殺菌剤	アザコナゾール	1(0)	-	0.0007	0.24	2200	0.01	
	アゾキシストロビン	16(20)	0.0005	0.0175	5.6	11000	0.05	
	イプロバリカルブ	4(3)	0.0015	0.0093	0.43	3300	0.01	
	イマザリル	4(3)	0.0005	0.0038	0.54	1650	0.03	
	エポキシコナゾール	1(1)	-	0.0009	0.14	440	0.03	
	クレソキシムメチル	5(0)	0.0006	0.0057	0.28	22000	0.001	
	ジフェニルアミン	3(12)	0.0010	0.0269	0.19	4400	0.004	
	シプロコナゾール	1(0)	-	0.0012	0.39	550	0.07	
	シプロジニル	2(0)	0.0009	0.0013	0.29	1650	0.02	
	ジメトモルフ	7(4)	0.0006	0.0125	0.69	11000	0.006	
	チアベンダゾール	5(8)	0.0009	0.2594	49	5500	0.9	
	テトラコナゾール	1(5)	-	0.0005	0.0087	220	0.004	
	テブコナゾール	9(1)	0.0005	0.0078	0.37	1100	0.03	
	パクロプロトラゾール	2(2)	0.0007	0.0011	0.23	5500	0.004	
	ピラクロストロビン	4(2)	0.0008	0.0043	0.29	1650	0.02	
	ピリメタニル	3(5)	0.0009	0.0052	0.18	11000	0.002	
	フェナリモル	2(3)	0.0006	0.0007	0.24	550	0.04	
	フェンアミドン	1(1)	-	0.0006	0.11	1650	0.007	
	フェンブコナゾール	6(0)	0.0005	0.0090	0.31	1650	0.02	
	フルジオキシニル	4(5)	0.0009	0.0639	12	22000	0.05	
	フルシラゾール	6(0)	0.0005	0.0009	0.29	385	0.08	
	フルトラニル	1(5)	-	0.0007	0.23	4950	0.005	
	フルトリアホール	1(7)	-	0.0005	0.17	550	0.03	
	ブクロラズ	1(0)	-	0.0012	0.020	550	0.004	
	プロシミドン	2(7)	0.0006	0.0016	0.11	5500	0.002	
	プロビコナゾール	1(0)	-	0.0009	0.29	3850	0.008	
	ボスカリド	20(5)	0.0005	0.0153	3.1	2200	0.1	
	メタラキシル	1(0)	-	0.0009	0.19	4400	0.004	
	メトミノストロビン	1(0)	-	0.0006	0.19	880	0.02	
	メブロニル	3(3)	0.0007	0.0008	0.28	2750	0.01	
	殺虫剤 (殺ダニ剤も含む)	アセタミプリド	11(28)	0.0006	0.0079	0.75	3850	0.02
		イミダクロプリド	10(20)	0.0008	0.0155	0.48	3300	0.01
インドキサカルブ		3(3)	0.0005	0.0012	0.10	550	0.02	
エトフェンブロックス		3(1)	0.0006	0.0096	0.16	1650	0.01	
クロチアニジン		7(29)	0.0006	0.0031	0.33	5500	0.006	
クロルピリホス		7(10)	0.0006	0.0023	0.11	550	0.02	
クロルフェナピル		7(1)	0.0006	0.0207	0.42	825	0.05	
ジノテフラン		3(10)	0.0010	0.0023	0.19	12100	0.002	
ジフルベンズロン		2(4)	0.0007	0.0008	0.14	11000	0.001	
チアクロプリド		5(16)	0.0005	0.0039	0.13	550	0.02	
チアメトキサム		4(26)	0.0006	0.0009	0.22	1430	0.02	
テブフェノジド		2(2)	0.0015	0.0037	0.47	1100	0.04	
テブフェンピラド		3(4)	0.0005	0.0017	0.27	550	0.05	
トリフルムロン		1(2)	-	0.0014	0.024	385	0.006	
ノバルロン		1(1)	-	0.0009	0.17	550	0.03	
ハルフェンブロックス		1(3)	-	0.0005	0.10	165	0.06	
ピフェントリン		3(9)	0.0006	0.0040	0.022	1100	0.002	
ピラクロホス		1(5)	-	0.0007	0.24	55	0.4	
ピリプロキシフェン		2(0)	0.0005	0.0006	0.11	5500	0.002	
フェノキシカルブ		2(4)	0.0014	0.0048	0.92	2200	0.04	
フェンスルホチオン		1(0)	-	0.0009	0.31	17	2	
フェンバレレート		2(1)	0.0007	0.0018	0.59	1100	0.05	
フェンピロキシメート		1(4)	-	0.0006	0.013	550	0.002	
フェンプロバトリン		1(0)	-	0.0039	0.066	1650	0.004	
フルフェノクスロン		4(12)	0.0009	0.0075	0.28	2063	0.01	
プロチオホス		1(2)	-	0.0006	0.0012	6	0.02	
プロモプロピレート		2(5)	0.0006	0.0008	0.21	1650	0.01	
ペルメトリン		4(2)	0.0006	0.0433	14	2750	0.5	
ホサロン		1(0)	-	0.0012	0.38	1100	0.03	
メチダチオン		1(0)	-	0.0103	0.17	55	0.3	
メトキシクロール		1(5)	-	0.0006	0.20	5500	0.004	
メトキシフェノジド		3(4)	0.0138	0.1616	0.59	5500	0.01	
除草剤	アイオキシニル	2(0)	0.0028	0.0104	0.068	275	0.02	
	アラクロール	14(1)	0.0005	0.0137	0.19	550	0.03	
	カルフェントラゾンエチル	1(5)	-	0.0006	0.21	1650	0.01	
	クロルプロファミ	1(0)	-	0.0018	0.012	2750	0.0004	
	テルブトリン	4(0)	0.0006	0.0049	0.098	1375	0.007	
	トリフルラリン	4(0)	0.0012	0.0018	0.36	825	0.04	
	ピペロホス	1(2)	-	0.0010	0.31	20	2	
	プロメトリン	1(0)	-	0.0009	0.17	2200	0.008	
	ヘキサジノン	1(5)	-	0.0005	0.17	5500	0.003	
	メトリブジン	1(0)	-	0.0052	0.046	715	0.006	
	メフェナセツト	3(3)	0.0006	0.0009	0.30	198	0.2	
成長調整剤	クロプロップ	1(0)	-	0.0010	0.0092	688	0.001	

*1 括弧内は報告定量下限未満 (<0.0005 µg/g) で検出された数

*2 各製品に記載されている一日摂取目安量から算出

*3 平均体重55kgとして算出

なお、表 4 に示す農薬について、添加回収試験の結果から真度(添加回収率):50~200%、精度:25%未満であることを予め確認している。精度の目標値は、農薬の妥当性評価ガイドラインの目標値⁵⁾を参考とした。

【考察と今後の課題】

野菜・果物を濃縮した健康食品中の残留農薬実態調査の結果、30 種類の殺菌剤、32 種類の殺虫剤、11 種類の除草剤及び 1 種類の成長調整剤が検出された。殺菌剤ではアゾキシストロビン、ボスカリド、殺虫剤ではネオニコチノイド系のアセタミプリド、イミダクロプリド、除草剤ではアラクロールが 10 検体以上から検出され、高い検出率であった。これらのうち殺菌剤及び殺虫剤については、福岡県で行っている農作物中の残留農薬検査や食品中残留農薬の一日摂取量調査²⁾においても対象農薬としている。野菜・果物から例年検出されていることを確認しており、同様の傾向が伺えた。また、今回最も高濃度に検出されたチアベンダゾールは、ポストハーベスト農薬として使用される農薬であり、残留基準は高く設定されていることから、妥当な結果であると考えられた。

検出された農薬について、各検体に示されている一日摂取目安量から一日摂取量を求めた。その最大値について、ADI と比較を行ったところ、対 ADI 比は 0.0004~2%となり、健康に影響を及ぼす量ではないと考えられた。また、表 4 に示す他、25 検体から 29 種類の農薬のべ 79 農薬が定量下限未満であったが検出され、低い濃度で残留している可能性が示唆されたが、表 4 に示す農薬と同様に健康影響を及ぼす量ではないと推定された。

今回、定性はされたが、分析法の妥当性が確認できなかったため定量値を確定できなかった農薬もある。これらの農薬の残留実態把握については、今後の検討課題である。

【参考文献】

- 1) 国民健康・栄養調査 https://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/kenkou_eiyou_chousa.html
- 2) 佐藤環ら，福岡県保健環境研究所年報，45，117-123，2018.
- 3) European standard EN15662，2018.
- 4) J A Turner, A World Compendium The Pesticide Manual Seventeenth Edition, 2015.
- 5) 厚生労働省通知，食安発 1224 第 1 号，平成 22 年 12 月 24 日.

【経費使途明細】

使 途	金 額
試料購入代 (野菜濃縮ジュース、サプリメント、粉末等)	108,009 円
試薬代 (アセトニトリル 5000 残留農薬・PCB 試験用、メタノール LC/MS 用他)	17,518 円
器材代 (InertSep C18/SAX/PSA 他)	174,474 円
合 計	300,001 円
大同生命厚生事業団助成金	300,000 円