

## 3 1. 「中食」に残留する農薬・動物用医薬品の実態調査

○小木曾 俊孝、佐藤 環（福岡県保健環境研究所）

### 【研究目的】

福岡県内で購入可能な中食を対象として、食品中に残留する農薬・動物用医薬品の実態を調査し、食の安全性を評価することを目的とする。

### 【研究の必要性】

ライフスタイルの多様化に伴い食事の内容や意識が変化しており、平成 29 年度、食料・農業・農村白書では調理食品や外食の利用が高まっていることが報告されている。特に持ち帰りの弁当や総菜、ファーストフードのテイクアウトなど外部で調理され自宅で食べる食品は「中食」と呼ばれ、20-70 歳以上まで幅広い世代で利用されていることが報告されている。一方で、近年食の安全性の確保が課題となっており、平成 29 年度に食品安全委員会が実施した調査では 5 割弱の回答者が食品の安全に何らかの不安を抱いていることが報告されている。

福岡県では国民健康・栄養調査の食品群別摂取量に従いマーケットバスケット方式による農薬の一日摂取量調査を行っており、毎年食品の安全性について評価を行っている。しかし、「中食」に該当する食品は摂取量調査の対象外であり、実態を評価するデータが不足している。本研究で、調査を実施し安全性を評価することは重要性が高いと考えられる。

### 【研究計画】

#### 1) 分析試料

福岡県内で購入可能な弁当、冷凍食品、ファーストフードのテイクアウトなど 30 検体について調査を行った。

#### 2) 標準品

農薬標準液は関東化学製の農薬混合標準液(45、48、54、55、58、63、70、73、77、78、79、1598)を使用した。農薬標準品はエトリムホス、アセタミプリド、シアゾファミド、ジノテフラン、アルジカルブスルホキシドを使用した。

動物用医薬品標準液は富士フィルム和光純薬製の動物用医薬品混合標準液（キノロン剤、サルファ剤＋葉酸代謝拮抗剤、マクロライド、サルファ剤）を使用した。

#### 3) 分析対象農薬及び動物用医薬品

農薬は 442 成分（GC-MS/MS:302 成分、LC-MS/MS:140 成分）を測定対象とした。

動物用医薬品は 48 成分（全て LC-MS/MS で測定）を測定対象とした。

#### 4) 測定条件

農薬の測定に使用した GC-MS/MS の条件を表 1、LC-MS/MS の条件を表 2 に示す。動物用医薬品の測定に使用した LC-MS/MS の条件を表 3 に示す。各農薬、動物用医薬品測定には最適な MRM 条件を設定し使用した。

表 1 GC-MS/MS 測定条件（農薬）

装置	: SCION 456-GC / SCION TQ (BRUKER 製)
カラム	: HP-5MS (30 m×0.25 mm i.d., 0.25 μm, Agilent 製)
昇温条件	: 50°C(1min)-25°C/min-125°C(0min)-10°C/min-300°C(6.5min)
ヘリウムガス流量	: 1.1 mL/min
注入量	: 1 μL
注入口温度	: 250°C
トランスファーライン温度	: 280°C
イオン源温度	: 250°C
イオン化法	: EI 法
測定モード	: MRM

表 2 LC-MS/MS 測定条件（農薬）

装置	: Acquity / Xevo TQ MS (Waters 製)
カラム	: InertSustainC18 (2.1×150 mm, 5 μm, GL Science 製)
移動相	: A : 5 mM 酢酸アンモニウム水溶液 B : 5 mM 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	: A/B(%) : 85/15-(1min)-60/40-(4min)-50/50-(1min)-30/70-(5min)-5/95(4min)
流速	: 0.2 mL/min
注入量	: 5 μL
脱溶媒ガス温度	: 400°C
キャピラリー電圧	: 1.5 kV
イオン化法	: ESI(+)
測定モード	: MRM

表 3 LC-MS/MS 測定条件（動物用医薬品）

装置	: Acquity / Xevo TQ MS (Waters 製)
カラム	: InertSustainC18 (2.1×150 mm, 5 μm, GL Science 製)
移動相	: A : 0.1% ギ酸水溶液 B : 0.1% ギ酸含有アセトニトリル
カラム温度	: 40°C
グラジエント	: A/B(%) : 95/5(5min)-(20min)-5/95(4min)
流速	: 0.2 mL/min
注入量	: 5 μL
脱溶媒ガス温度	: 400°C
キャピラリー電圧	: 0.5 kV
イオン化法	: ESI(+)
測定モード	: MRM

## 5) 試料溶液の調製

### 5-1. 農薬測定用試験溶液の調製<sup>1)</sup>

購入した検体を液体窒素又はドライアイスを用いて凍結粉碎し均一化した。均一化試料約 10 g を採取し、蒸留水 10 mL(水分の多い試料は除く)を加え混和した。続いて、アセトニトリル 10 mL を加え、ホモジナイザーを使用し 10000 rpm で 1 分間抽出した。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 分間激しく振とう後遠心分離した。

#### 5-1-1. 固相精製 (GC-MS/MS 測定試験溶液)

アセトニトリル層 0.5 mL を C18/SAX/PSA(200/100/100 mg)積層ミニカラムに通液し、続いてアセトニトリル 0.5 mL で溶出した。溶出液を全て回収し、窒素気流下で乾固した。500 ppm PEG 含有 0.5 ppm クリセンド-12 アセトン溶液 0.1 mL で定容したものを試験溶液とした。

#### 5-1-2. 固相精製 (LC-MS/MS 測定試験溶液)

アセトニトリル層 0.5 mL を C18/SAX/PSA(200/100/100 mg)積層ミニカラムに通液し、続いてアセトニトリル 0.5 mL で溶出した。溶出液を全て回収し、窒素気流下で乾固した。メタノール 2 mL で定容したものを試験溶液とした。

#### 5-1-3. 固相精製 (LC-MS/MS 酸性農薬測定用試験溶液)

アセトニトリル層 0.5 mL を C18/SAX/PSA(200/100/100 mg)積層ミニカラムに通液し、対象成分を保持した。ギ酸/アセトニトリル/蒸留水 (2:50:50) 2 mL で溶出したものを試験溶液とした。

### 5-2. 動物用医薬品測定用試験溶液の調製<sup>2)-4)</sup>

均一化試料約 2 g をプラスチック製遠沈管に採取し、抽出液 (アセトニトリル:メタノール:0.25%ギ酸水溶液=2:2:3) 10 mL、ガラスビーズ 2 g、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 0.5 g を加え 30 分間激しく振とうした。遠心分離し上清を回収した後、残渣に抽出液 5 mL を加え 5 分間再度激しく振とうした。遠心分離し、全ての上清を合わせて 20 mL に定容した。抽出液 5 mL を分取し、PSA 50 mg、C18 50 mg を添加し 10 分間振とうした。遠心分離し得られた上清を試験溶液とした。

## 6) 定量

GC-MS/MS で測定した成分は内部標準法、LC-MS/MS で測定した成分は絶対検量線法により定量した。本試験法の報告定量下限は農薬 0.0005  $\mu\text{g/g}$ 、動物用医薬品 0.001  $\mu\text{g/g}$  とし、この濃度に相当する標準溶液の S/N>10 であることを確認している。

## 7) 添加回収試験

採取した試料に試料中濃度として 0.01  $\mu\text{g/g}$  (一部の農薬は 0.05  $\mu\text{g/g}$ ) となるように各種標準混合溶液を添加し、5) に示す方法に従い試料を調製した。添加量に対する測定値を添加回収率 (%) として算出した。

## 8) 摂取量の推定

摂取量の推定は検出した試料中濃度に、一食に相当する摂取量を掛け合わせることで算出した。また、一日摂取許容量 (ADI) に対して摂取量の最大値が示す割合を対ADI比として算出した。なお、一日摂取許容量の算出には平成 30 年国民健康栄養調査に記載されている男性及び女性の平均体重を平均した 55.9 kg を用いた。<sup>5)</sup>

## 【結果・考察】

GC-MS/MS 及び LC-MS/MS を用いて中食に残留する農薬、動物用医薬品の実態を調査した。定量下限以上の濃度で検出された成分について検出数、濃度範囲、最大一食摂取量及び対 ADI 比を表 4 に示す。

農薬として測定した成分で検出されたものは殺虫剤 8 成分、殺菌剤 16 成分、除草剤 1 成分、成長調整剤 1 成分であった。最も検出された農薬はトリシクラゾールで 9 つの食品から検出された。トリシクラゾールは稲に適用する農薬であり、本研究では中食としてお弁当など米を多く含む食品を対象としたため妥当な結果と考えられた。報告定量下限以下の濃度で存在が確認できた成分を含めるとクロチアニジン、チアメトキサム、ジフェノコナゾール、テブコナゾールの検出率が高く、半数近くの食品から検出された。対 ADI 比ではトルフェンピラド、ボスカリドが最も高く 1.0%であったが、健康に影響を及ぼす可能性があるとは考えられなかった。

動物用医薬品として測定した成分で検出されたものは抗生物質 1 成分であった。しかし、検出されたオキシリニック酸は動物用医薬品としてだけでなく、農薬としても使用されているため、動物用医薬品として使用されたものか農薬として使用されたものかを判断することはできなかった。対 ADI 比は 0.33%であり、農薬同様健康に影響を及ぼす可能性があるとは考えられなかった。

本試験で検出された成分の回収率は 50-200%であり、多成分一斉分析法として健康影響を評価するうえでは許容範囲内であると考えられた。また、マトリックスの影響を受けていると思われる成分が複数みられたため、マトリックスを含有した標準溶液を用いて補正した。その結果、回収率は 74-107%であり、マトリックス補正が有用と示された。

## 【まとめ】

本研究では近年利用が拡大している「中食」に着目し、残留する農薬、動物用医薬品の実態を調査した。調査した食品の対 ADI 比は 0.0013-1.0%であり、健康に影響を及ぼす可能性があるとは考えられなかった。中食は様々な食材を使用して作られているため、多くの食品で複数成分の農薬が検出された。定量下限未満で検出された成分も含めると最大で 13 種類の農薬が検出された食品が存在したが、このような場合においても健康に影響を及ぼす可能性があるとは考えられなかった。

今後も様々な食品の調査を行うことで詳細な農薬、動物用医薬品の残留実態が把握でき、食の安全性の確保に寄与するものと考えられる。

## 【参考文献】

- 1) 大同生命厚生事業団平成 30 年度地域保健福祉研究助成報告書  
[http://www.daido-life-welfare.or.jp/research\\_papers/2020/welfare\\_31.pdf](http://www.daido-life-welfare.or.jp/research_papers/2020/welfare_31.pdf)
- 2) 藤田瑞香ら, 食品衛生学雑誌, 49, 411-415, 2008
- 3) 吉田絵美子ら, 食品衛生学雑誌, 50, 216-222, 2009
- 4) 吉田絵美子ら, 食品衛生学雑誌, 52, 59-65, 2010
- 5) 国民健康・栄養調査 [https://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/kenkou\\_eiyouchousa.html](https://www.mhlw.go.jp/bunya/kenkou/kenkou_eiyouchousa.html)

表 4 測定結果

種類	検出成分名	検出数*1	検出濃度 (μg/g)		最大 1 食摂取量 (μg/meal)*2	1 日摂取 許容量(ADI) (μg/day)*3	対 ADI 比 (%)
			最高濃度	最低濃度			
殺虫剤	アセタミプリド	2(9)	0.0040	0.0016	1.3	3905	0.034
	クロルフェナピル	1(1)	0.0050	-	1.8	1430	0.13
	クロチアニジン	1(12)	0.0008	-	0.80	5335	0.015
	シペルメトリン	3(0)	0.0056	0.0051	2.1	1210	0.17
	イミダクロプリド	2(9)	0.0060	0.0020	1.6	3135	0.050
	ピペロニルブトキシド	6(4)	0.0022	0.0006	0.97	11000	0.0089
	チアメトキサム	2(14)	0.0020	0.0008	0.53	990	0.053
	トルフェンピラド	1(3)	0.0032	-	3.2	308	1.0
殺菌剤	アゾキシストロビン	3(0)	0.0012	0.0012	0.48	9900	0.0048
	ボスカリド	3(2)	0.0219	0.0036	24	2420	1.0
	シアゾファミド	1(0)	0.0008	-	0.32	9350	0.0034
	ジクロフルアニド	1(2)	0.0006	-	0.39	16500	0.0024
	ジフェノコナゾール	4(11)	0.0032	0.0006	1.4	528	0.26
	ジメトモルフ	6(8)	0.0044	0.0006	1.8	6050	0.029
	フルジオクソニル	1(2)	0.0006	-	0.24	18150	0.0013
	イプロジオン	1(0)	0.0040	0.0040	1.1	6600	0.016
	メプロニル	2(0)	0.0140	0.0102	4.7	2750	0.17
	マイクロブタニル	2(0)	0.0042	0.0014	4.6	1320	0.35
	プロクロラズ	1(0)	0.0044	-	1.9	495	0.39
	プロシミドン	3(0)	0.0108	0.0006	2.8	1925	0.15
	ピリメタニル	2(2)	0.0008	0.0006	0.21	9350	0.0022
	テブコナゾール	1(15)	0.0006	-	0.16	1595	0.010
	チアベンダゾール	1(0)	0.0006	-	0.23	5500	0.0043
トリシクラゾール	9(0)	0.0076	0.0020	2.6	2750	0.093	
除草剤	クロルプロファミ	1(2)	0.0040	-	1.9	2750	0.070
成長調整剤	1-ナフタレン酢酸	1(1)	0.0006	-	0.084	5500	0.0015
動物用医薬品	オキノリニック酸	1(2)	0.0010	-	0.33	1155	0.029

\*1 括弧内は報告定量下限未満で検出された数

\*2 各製品 1 食分に相当する量から算出

\*3 平均体重として 55.9 kg を用いた

【経費使途明細】

試薬代	動物用医薬品混合標準液 (キノロン剤) (各 20 μg/ml) 他 3 点 固相抽出用充填剤 他 1 点 固相抽出用充填剤 × 2 エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物	240,922
試料代	1 1 店舗より各種弁当等 30 点	51,136
実験用品代	ガラスビーズ・ペーパータオル他 2 点	7,942
合 計		300,000