

# 県内に流通する農作物のネオニコチノイド系農薬の実態調査

## Survey of Neonicotinoid Pesticide Residues in Crops Distributed in Miyagi Prefecture

阿部 美和      姉齒 健太郎      新貝 達成      千葉 美子  
 Miwa ABE,    Kentaro ANEHA,    Tatsunari SHINGAI,    Yoshiko CHIBA,  
 大内 亜沙子      近藤 光恵  
 Asako OUCHI,    Mitsue KONDO

ネオニコチノイド系農薬の一斉分析法を検討した。妥当性を確認後、流通農産品を買い上げ、農薬の残留実態を調査した。調査検体 40 検体中 12 検体から 4 種類のネオニコチノイド系農薬が検出されたが、いずれも残留基準値内であった。調査検体 40 件のうち国産品 29 件中 11 件から、輸入品 11 件中 1 件から農薬が検出された。検出率は国産品 38%、輸入品 9%であった。

キーワード：ネオニコチノイド系農薬；一斉分析；実態調査

*Key words* : Neonicotinoid Pesticide ; Simultaneous Analysis ; survey

### 1 はじめに

ネオニコチノイド系農薬は、昆虫の神経伝達を阻害する殺虫剤で、残効性が高く人畜への安全性が高いとされ<sup>1)2)</sup>、現在、アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラムの7種類の農薬が農林水産省に登録されている。ネオニコチノイド系農薬は広く使用されているが、ミツバチの大量死との関連やヒトの発達神経毒性の可能性が示唆され<sup>3)</sup>、国際的には使用を控える動きがある。一方、国内では食品衛生法の残留基準値は海外と比較して高い。また、平成30年の農薬取締法の改正に伴い、登録済農薬の定期的再評価制度が導入され、令和3年度にネオニコチノイド系農薬5種類も再評価が実施されている。

前回は水を抽出溶媒として用いる荻野ら<sup>4)</sup>の方法を参考としたネオニコチノイド系農薬一斉分析法について報告した<sup>5)</sup>。今回はこの方法を一部変更し、妥当性評価を実施した。その後、宮城県内に流通する農産品及び農産加工品を買い上げ、残留ネオニコチノイド系農薬の実態調査を行ったので報告する。

### 2 方法

#### 2.1 試料

妥当性評価はキャベツ、トマト、ぶどう及びほうれんそうについて行った。宮城県内に流通した農産品の買い上げは令和3年6月16日から7月14日までに行い、アスパラガス、トマト、ぶどう、ブロッコリー及びほうれんそうの5種類31検体を調査した。アスパラガス、ぶどう、ブロッコリーでは国産品と輸入品を、トマト、ほうれんそうでは国産品のみを調査した。農産加工品（ぶどうジュース）は令和3年3月19日から6月16日まで買い上げを実施した計40検体について調査を行った。

#### 2.2 標準品

アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフラン、チアクロプリド、チアメトキサム、ニテンピラム、CPMAの各標準品、ネオニコチノイド系農薬混合標準液（CPMF含む）は富士フイルム和光純薬を用いた。

CPMAを除く標準品9種類をそれぞれアセトニトリルに溶解し、1000 $\mu$ g/mLの標準原液を調製した。CPMAは標準品を水に溶解し、1000 $\mu$ g/mLの標準原液を調製した。CPMA以外の各農薬標準原液を混合し、メタノールで100 $\mu$ g/mLに調製したものを9種混合標準液とし、メタノールで適宜希釈して使用した。CPMA標準原液は水で適宜希釈して使用した。

妥当性評価には原末から調製した標準液を使用した。ニテンピラムの代謝物CPMA及びCPMFの標準品を入手できず、妥当性評価を実施できなかった。

なお、買い上げ品調査時はCPMA標準品を入手し、またCPMFを含む混合標準液を使用することで参考値としてニテンピラムを定量した。

#### 2.3 試薬等

アセトニトリル（関東化学（株）LC/MS用）、メタノール（関東化学（株）LC/MS用）、アセトン（関東化学（株）残留農薬試験・PCB試験用(300倍濃縮)）、ヘキサン（関東化学（株）残留農薬試験・PCB試験用(300倍濃縮)）、ギ酸（富士フイルム和光純薬（株）LC/MS用）、酢酸アンモニウム（関東化学（株）特級）を使用した。また精製用カラムはInertSep GC/PSA 500mg/500mg/6mL（ジーエルサイエンス（株））を使用した。

#### 2.4 装置及び測定条件

装置及び測定条件を表1に示す。MRM条件は既報<sup>5)</sup>を参照願いたい。

表1

HPLC							
装置	Agilent Technologies 1260 Infinity series						
分析カラム	L-column2 ODS 2.1×100mm, 粒子2μm						
移動相	A液: 0.1% ぎ酸・5mM 酢酸アンモニウム水溶液						
	B液: アセトニトリル						
グラジエント	min	0	1	14	19	19.01	30
	A %	90	90	5	5	90	90
	B %	10	10	95	95	10	10
カラム温度	40°C						
流量	0.2mL/min						
注入量	10μL						
MS/MS							
装置	AB SCIEX QTRAP4500						
イオン化法	ESI(+)						
IS	4500(V)						
TEM	500(°C)						

2.5 試料溶液の調製

農産物はドライアイスを用いて凍結粉碎し、ぶどうジュースは十分に混和して用いた。検体5.0gを秤量し、水25mLを加え30分間振とうした後、2500rpmで20分間遠心分離した。上清をろ過（No.5A, アドバンテック）してろ液を採取した。沈渣に水15mLを加え10分間振とう後、同様にろ液を採取し、ろ紙上の残渣を水で洗浄し、水で50mLに定容したものを抽出液とした（図1）。抽出液を正確に2mL分取し、アセトニトリル10mLを加え混和した。ヘキサン、アセトン、アセトニトリルでコンディショニングしたInertSep GC/PSAに、この混和液全量を負荷し、通過液を採取した。さらにアセトニトリル8mLで溶出し、溶出液を採取した。これらを合わせて40°C以下で減圧濃縮、窒素吹き付け乾固を行った後、20%メタノールで溶解、4mLに定容し、これをLC-MS/MS試験溶液とした（図2）。

妥当性評価は、試料中濃度がそれぞれ0.1ppm及び0.01ppmになるよう標準希釈液を添加して行った。

ニテンピラムは代謝物の妥当性評価を実施できなかったので実態調査は参考値扱いとした。

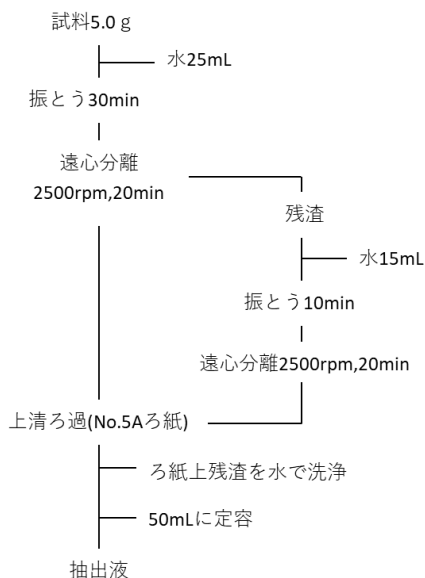


図1 抽出フロー図

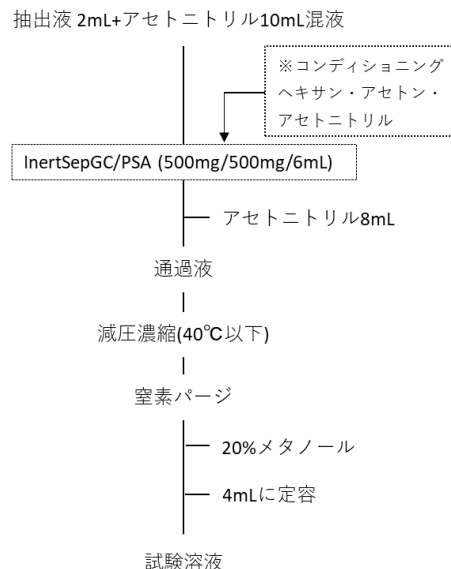


図2 精製フロー図

3 結果

3.1 妥当性評価

試料中濃度0.01ppmの添加回収試験では、真度は66～96%、併行精度は0.8～9.1%、室内精度は3.7～15.3%でキャベツのクロチアニジンの真度以外は妥当性評価ガイドライン<sup>6)</sup>の目標値を満たした。0.1ppmの添加回収試験では、真度は76～92%、併行精度は1.5～7.0%、室内精度は3.1～14.4%で妥当性評価ガイドラインの目標値を満たした。（表2）

3.2 買上げ品調査

買上げ品調査では、いずれの検体からも食品衛生法の残留基準値又は一律基準値を超過して検出する農薬はなかった。検出状況を表3に、検出濃度を表4に示す。

ブロッコリーはネオニコチノイド系農薬を検出しなかった。アスパラガスは7検体中1検体からニテンピラム、トマトは5検体中1検体からジノテフラン、ぶどうは8検体中2検体からイミダクロプリドとジノテフランを検出した。ほうれんそうは5検体中4検体からイミダクロプリド、クロチアニジン、ジノテフランを検出した。ぶどうジュースは9検体中4検体からクロチアニジンとジノテフランを検出した。ほうれんそうとぶどうジュースは、それぞれ1検体から2農薬を検出した。

農産品からの検出は、国産品が25検体中7検体、輸入品が6検体中1検体で、31検体中8検体だった。農産加工品は、国産品の4検体全てから農薬が検出され、輸入品5検体から農薬は検出されなかった。

農薬の検出は、全体で12/40(30.0%)検体、国産品では11/29(37.9%)検体、輸入品では1/11(9.1%)検体であった（図3）。

検出農薬は4種類14件で、最も多く検出された農薬はジノテフランが5件で35.7%だった。農産品ではイミダクロプリドが、農産加工品ではクロチアニジンが最も多く検出された（図4）。

表 2 妥当性評価結果

0.01ppm	キャベツ			トマト			ぶどう			ほうれんそう		
	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>	70~120	25>	30>
アセタミプリド	81	5.3	10.7	79	3.4	15.1	92	3.8	6.0	86	3.0	4.5
イミダクロプリド	77	5.0	9.8	74	4.0	9.6	85	3.2	5.0	90	3.5	8.7
クロチアニジン	66	8.7	13.8	88	4.8	11.2	96	9.1	9.9	86	4.1	15.3
ジノテフラン	73	4.6	11.6	76	2.5	13.5	88	3.5	3.7	82	3.8	9.0
チアクロプリド	80	5.9	9.4	83	3.1	7.5	87	1.9	4.2	83	2.5	6.7
チアメトキサム	78	4.7	9.7	83	3.0	6.1	86	3.5	6.7	86	0.8	9.0
ニテンピラム	79	4.2	5.8	82	5.2	8.6	87	3.6	5.1	86	1.7	4.8
0.1ppm	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)	真度 (%)	併行精度 (RSD%)	室内精度 (RSD%)
ガイドライン目標値	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>	70~120	15>	20>
アセタミプリド	83	5.0	10.9	85	4.8	11.4	92	3.1	3.1	87	2.6	3.7
イミダクロプリド	83	4.8	14.4	84	3.9	11.1	89	3.1	3.2	88	3.9	5.5
クロチアニジン	76	6.4	10.9	86	5.1	14.2	92	5.3	7.0	86	7.0	12.1
ジノテフラン	82	2.6	10.9	85	2.8	14.2	92	5.1	5.8	92	4.2	4.7
チアクロプリド	82	3.5	11.1	84	2.3	10.6	89	3.5	3.7	87	2.6	3.3
チアメトキサム	82	6.2	11.6	85	1.9	9.5	91	4.1	4.5	90	1.5	3.7
ニテンピラム	81	1.9	9.8	83	2.9	9.4	89	3.9	4.0	90	3.4	4.3

表 3 買上げ品調査結果

	検体数	検出検体数	アセタミプリド	イミダクロプリド	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメトキサム	ニテンピラム
アスパラガス	7	1	0	0	0	0	0	0	1 <sup>*1</sup>
国産	5	1	0	0	0	0	0	0	1 <sup>*1</sup>
輸入	2	0	0	0	0	0	0	0	0
トマト	5	1	0	0	0	1	0	0	0
ぶどう	8	2	0	1	0	1	0	0	0
国産	5	1	0	0	0	1	0	0	0
輸入	3	1	0	1	0	0	0	0	0
ブロッコリー	6	0	0	0	0	0	0	0	0
国産	5	0	0	0	0	0	0	0	0
輸入	1	0	0	0	0	0	0	0	0
ほうれんそう	5	4 <sup>*2</sup>	0	3	1	1	0	0	0
小計	31	8	0	4	1	3	0	0	1
国産	25	7	0	3	1	3	0	0	1
輸入	6	1	0	1	0	0	0	0	0
ぶどうジュース	9	4 <sup>*2</sup>	0	0	3	2	0	0	0
国産	4	4 <sup>*2</sup>	0	0	3	2	0	0	0
輸入	5	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	40	12	0	4	4	5	0	0	1
国産	29	11	0	3	4	5	0	0	1
輸入	11	1	0	1	0	0	0	0	0

定量下限値0.01ppm

※1 ニテンピラムの定量値は参考値 ※2 複数農業検出

表 4 残留農薬検出濃度

試料	国産/輸入	農薬名	濃度(ppm)	基準値(ppm)
アスパラガス	国産	ニテンピラム	0.06*	2
トマト	国産	ジノテフラン	0.06	2
ぶどう	国産	ジノテフラン	0.02	15
	輸入	イミダクロプリド	0.03	3
ほうれんそう	国産	イミダクロプリド	0.03, 0.03, 0.23	15
		クロチアニジン	0.05	40
		ジノテフラン	0.35	15
			(ぶどう)	
ぶどうジュース	国産	クロチアニジン	0.01, 0.01, 0.03	5
		ジノテフラン	0.02, 0.05	15

※ ニテンピラムの定量値は参考値

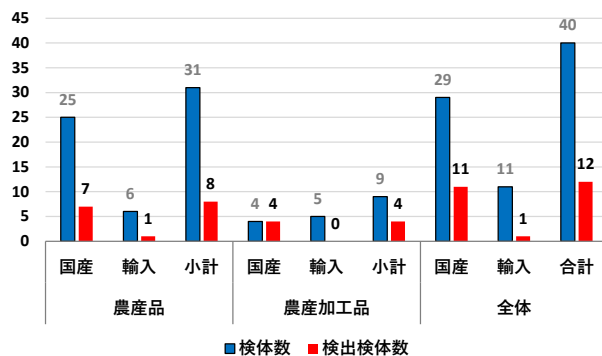


図 3 農薬検出検体数

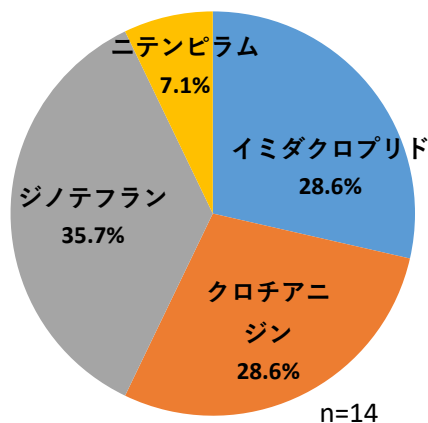


図 4 検出農薬

#### 4 まとめ

今回の調査では 5 種類の農産品のうち 4 種類の農産品と 1 種類の農産加工品からネオニコチノイド系農薬が検出された。

調査検体 40 検体中 12 検体から 4 種類のネオニコチノイド系農薬が検出され、国産品の検出率は輸入品に比べて高いことが分かった。また検出濃度は 0.01ppm～0.35ppm で、基準値を超えて検出されたものはなかった。

以上のことから、農産品の種類の違いによる差はある

ものの、ネオニコチノイド系農薬が日本では広く使用されていることが分かった。また輸入品の検体数は少ないものの、検出数は 1 件で、今回調査を行った国ではネオニコチノイド系農薬の使用を抑制していることが示唆された。

#### 5 参考文献

- 1) 米山慎吾, 安東和彦, 都築司幸編: “農薬便覧” 第 10 版 (2004 年) (農山漁村文化協会)
- 2) 我が国における農薬がトンボ類及び野生ハナバチ類に与える影響について (平成 29 年 11 月 農薬の昆虫類への影響に関する検討会)
- 3) EFSA, Scientific Opinion on the developmental neurotoxicity potential of acetamiprid and imidacloprid : EFSA Journal 2013;11(12):3471
- 4) 荻野知美, 岩船敬, 渡邊栄喜: 平成 23 年度 農薬の検査技術に関する調査研究報告 農林水産消費安全技術センター (<https://www.acis.famic.go.jp/acis/chouken/chouken/chouken2011.htm>)
- 5) 阿部美和, 大内亜沙子, 千葉美子, 大槻良子: 宮城県保健環境センター年報, **38**, 59-61 (2020)
- 6) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について」(平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号)