

食品中のネオニコチノイド系農薬分析法



中村 圭介

1 はじめに

農薬は食糧の安定供給に必要な不可欠な化学物質だが、ヒトに対して有害性を示すことがある。日本では、食品に残留した農薬による消費者の健康被害を防ぐために、食品中の残留農薬基準値が制定されており、基準値を超えて農薬が残留する食品の流通は食品衛生法により禁止されている。2006年に食品に残留する農薬等に関する新しい制度（ポジティブリスト制度）が施行されて以降、原則としてすべての農薬が本規制の対象となっており、厚生労働省の指導のもと、残留農薬検査による監視が行われている。ここで、厚生労働省が発表している国産農産物の残留農薬検査結果¹⁾（表1）において、高い

検出頻度と検出割合を示す農薬にネオニコチノイド系農薬がある。ネオニコチノイド系農薬はニコチンに類似した骨格を持つ殺虫剤であり、殺虫剤抵抗性対策委員会（IRAC）の作用機構分類²⁾によると7種類の農薬がネオニコチノイド系農薬として分類されている（図1）³⁾。これらの農薬の水/オクタノール分配係数（log P_{ow}）の値は、-0.66～1.26であり³⁾、比較的極性の高い化合物である。そのため、定量・定性分析には液体クロマトグラフ/質量分析計（LC/MS）または液体クロマトグラフ/タンデム質量分析計（LC/MS/MS）が用いられている。近年、ネオニコチノイド系農薬は、ミツバチの大量死や失踪にかかわる農薬として話題になっているが⁴⁾、これらのリスクについて正しく評価するためには、信頼性の高い分析値が得られる分析法が必要である。

食品中のネオニコチノイド系農薬分析法は、「抽出」、「精製」、「機器分析」の各工程から構成される。まず、均質化した試料から各種溶媒を用いて分析対象農薬を抽出する。この抽出溶液には分析対象農薬以外の夾雑物^{きょうざつぶつ}が含まれるため、固相抽出（SPE）等による精製を行った後にLC/MS/MS等の機器分析により最終溶液中の対象農薬濃度を測定する。ここで具体的な例として、アセタミプリド、イミダクロプリド、クロチアニジン、チアクロプリド、およびチアメトキサムが測定対象となっている厚生労働省通知の一斉試験法、LC/MSによる農薬等の一斉試験法I（農産物）⁵⁾について述べる。本法では、水に浸漬（野菜・果実では省略される）した試料にアセトニトリルを加え、回転刃を用いてホモジナイズを行いながら、農薬を抽出する。抽出溶液に塩化ナトリウムと

表1 国産農産物において検出割合の高い農薬等（検査数100件以上、参考文献¹⁾より一部抜粋）

農 薬	検査数	検 出	
		件数	割合 (%)
ジノテフラン	800	156	19.5
フロニカミド	179	18	10.1
クロラントラニリプロール	361	35	9.7
フルベンジアミド	344	23	6.7
アセタミプリド	2937	160	5.5
ボスカリド	3572	188	5.3
スピロメシフェン	102	5	4.9
クロロタロニル	307	15	4.9
カルベンダジム	150	7	4.7
チオファネート			
チオファネートメチル及び			
ベノミル			
ベンチオピラド	240	11	4.6
クロチアニジン	3195	128	4.0
アゾキシストロピン	4727	144	3.1

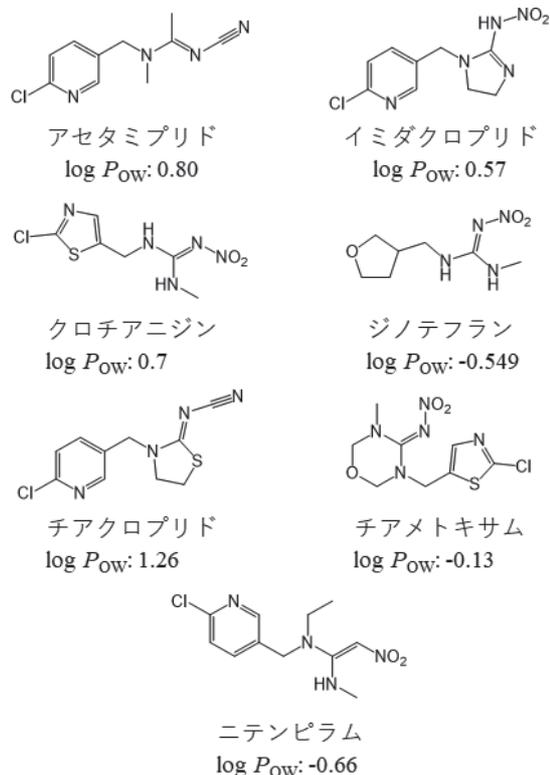


図1 ネオニコチノイド系農薬の構造式と水/オクタノール分配係数³⁾

Analytical Methods for the Determination of Neonicotinoid Pesticides in Foods.

リン酸緩衝液を加えて液液抽出を行った後、分取したアセトニトリル相をオクタデシルシリカゲルカラム（野菜・果実では省略される）とグラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層（GC/NH₂）カラムを用いて精製し、最終溶液をLC/MS/MS（またはLC/MS）によって測定する。このように、複雑な組成である食品中のネオニコチノイド系農薬分析においては、多くの工程を含む複雑な分析法が必要となる。また、それぞれの物性が異なるため、たった7種類のネオニコチノイド系農薬であっても一斉に分析を行うことは困難である。本稿では、近年報告されている食品中のネオニコチノイド系農薬分析法の中でも、7種類を一斉に分析できる方法について紹介する。

2 有機溶媒を抽出に用いた食品中ネオニコチノイド系農薬の分析法

Watanabeらは、アセトン抽出溶媒として用いた分析法を報告しており、リンゴやニンジン等の8種類の食品からニテンピラムを除く6種類のネオニコチノイド系農薬について良好な回収率が得られている（回収率：75.6~115.4%）⁶⁾。ここで、ニテンピラムの回収率が低かったこと（0~40.6%）については、SPEの操作回収率や水試料を分析した際の回収率から考察しており、ニテンピラムが食品マトリクスの影響を受けて分解している可能性を指摘している。一方、Wanらは茶葉中のネオニコチノイド系農薬分析法を開発し、ニテンピラムの回収率が良好であったことを報告している⁷⁾。この方法では、一斉試験法と同様に水に浸漬した試料にアセトニトリルを加えて抽出を行った後に、清澄剤としてポリビニルピロリドン（PVPP）を添加している。これにより、PVPP未添加の際は50%以下であったニテンピラムの回収率が、PVPPの添加によって71.4~83.4%まで向上した。このように、有機溶媒で抽出を行った場合、食品マトリクスの影響を受けてニテンピラムの回収率が低下することがわかっている。

3 水のみを抽出に用いた食品中ネオニコチノイド系農薬の分析法

Watanabeらは、水のみを抽出溶媒として用いた食品中ネオニコチノイド系農薬の分析法を報告している⁸⁾。この方法は、ホモジナイズした試料を水で振とう抽出し、GC/NH₂カラムによって精製を行った後にLC/MS/MSで分析する方法である。本法では、試料中の濃度が0.01 mg/kg、0.10 mg/kg、1.00 mg/kgとなるようにネオニコチノイド系農薬を添加したトマトとピーマンから、すべてのネオニコチノイド系農薬とその代謝物の回収に成功している（回収率：71.2~122.3%）。特筆すべきは、前述のように有機溶媒を用いた抽出法では回収が困難であったニテンピラムについても良好な回収率（83.5~121.7%）を示している点である。また、Xiaoらは水を抽出溶媒として用いた加圧流体抽出法（高温高

圧条件下の溶媒により目的物質を試料から抽出する方法）によって120℃、10 MPaの条件で7種類のネオニコチノイド系農薬をウナギから効率よく回収した結果（回収率：84.6~102.0%）を報告している⁹⁾。これらの水抽出法を用いた分析法は、後段のSPEによる精製を効率良く行うために、抽出後の溶液に多量の有機溶媒を添加する必要があるという煩わしさもあるが、極性の高いニテンピラムを含めたネオニコチノイド系農薬を高い効率で回収可能な方法となっている。

4 おわりに

ここまで紹介したように、食品中のネオニコチノイド系農薬分析では、食品マトリクスが多く残存している抽出工程において、マトリクスの影響を受けやすいニテンピラムの回収率が低くなるという問題があった。抽出溶媒への清澄剤の添加や、水のみを抽出溶媒として用いた抽出法により、回収率の向上がなされたが、分析操作がより煩雑になるという欠点も存在する。今後は、それぞれのネオニコチノイド系農薬の特性を捉えて、より簡便で信頼性の高い分析値が得られる分析法の開発が期待される。

文 献

- 1) 厚生労働省：“平成30年度 食品中の残留農薬等検査結果について（令和2年8月19日）”（https://www.mhlw.go.jp/stf/newpage_13044.html）, (accessed 2022.6.15)
- 2) IRAC Resistance Action Committee：“IRAC Mode of Action Classification Online.”（<http://www.irac-online.org/>）, (accessed 2022.6.15)
- 3) 一般社団法人日本植物防疫協会：“農業ハンドブック”，2016年版，（2016）,（日本植物防疫協会）。
- 4) P. R. Whitehorn, S. O' Connor, F. L. Wackers, D. Goulson：*Science*, **336**, 351 (2012). 0
- 5) 厚生労働省：“LC/MSによる農薬等の一斉試験法I（農産物）”（https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/zanryu3/siken.html）, (accessed 2022.7.20).
- 6) E. Watanabe, K. Baba, H. Eun：*J. Agric. Food Chem.*, **55**, 3798 (2007).
- 7) R. Y. Hou, W. T. Jiao, X. S. Qian, X. H. Wang, Y. Xiao, X. C. Wan：*J. Agric. Food Chem.*, **61**, 12565 (2013).
- 8) T. Iwafune, T. Ogino, E. Watanabe：*J. Agric. Food Chem.*, **62**, 2790 (2014).
- 9) Z. Xiao, Y. Yang, Y. Li, X. Fan, S. Ding：*Anal. Chim. Acta.*, **777**, 32 (2013).



中村圭介 (Keisuke NAKAMURA)

国立研究開発法人産業技術総合研究所計量標準総合センター物質計測標準研究部門有機組成標準研究グループ（〒305-8563 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第三）. 埼玉大学理工学研究科博士後期課程. 博士（工学）. 《現在の研究テーマ》食品中の残留農薬分析法の開発. 《趣味》草野球, 動画編集, 読書.

E-mail: keisuke.nakamura@aist.go.jp