

福井県内に流通する蜂蜜および玄米中 ネオニコチノイド系農薬等の残留実態調査

平井知里・酒井康行・保月勇志・山岸 浩

Survey of Neonicotinoid Insecticides in Honey and Brown Rice in Fukui Prefecture

Chisato HIRAI, Yasuyuki SAKAI, Takeshi HOZUKI, Hiroshi YAMAGISHI

1. はじめに

ネオニコチノイド系農薬は有機リン系農薬の代替農薬として1990年代半ばから世界各国で使われ始めた農薬であるが、近年ミツバチなど花粉媒介昆虫への毒性が問題視されている¹⁻⁸⁾。カメムシ目、コウチュウ目など広範な害虫に有効で、また、残効性も高いことから、日本においても水稻、野菜、果樹等の殺虫剤として多用されている^{9,10)}。近年、野菜・果実における有機リン系農薬や有機塩素系農薬の検出が減少傾向にある一方で、ネオニコチノイド系農薬については検出率が増加しているとの報告¹¹⁾も見られ、本県においても、食品中の残留農薬に関する一層の安全性確保に向け、ネオニコチノイド系農薬等を含めた農薬検査項目の拡充が求められている。

当センターでは、県内に流通する食品中のネオニコチノイド系農薬等の残留実態を把握することを目的として、平成27年度に、蜂蜜および玄米を対象に、QuEChERS抽出と固相カートリッジ精製を組み合わせたSTQ法^{12,13)}によるネオニコチノイド系農薬および代謝物等16化合物の一斉分析法を検討し、前号で報告¹⁴⁾している。今回、開発した一斉分析法を用いて、福井県内に流通する蜂蜜および玄米の残留実態調査を行ったので、その結果を報告する。

2. 方法

2.1 試料

蜂蜜は、平成27年5月から平成28年8月に県内の量販店等で販売されていた国産蜂蜜を試料とした(表1)。

表1 試料の内訳(蜂蜜)

試料	蜜の種類	調査 検体数
蜂蜜	百花	14
	アカシア	11
	ミカン	8
	リンゴ	5
	レンゲ	4
	クローバー	3
	トチ	3
	からす山椒	2
	菜の花	2
	ハゼ	2
	桜	1
	そば	1
	計	56

玄米は、平成26年9月から平成28年9月に行政検査検体として搬入された県内産水稻うるち玄米を、粉碎後、冷凍保存(-30℃)したものを試料とした(表2)。

表2 試料の内訳(玄米)

試料	生産年	品種	調査 検体数
玄米	2014	コシヒカリ	9
		あきさかり	1
	2015	コシヒカリ	8
		あきさかり	1
		日本晴	1
	2016	コシヒカリ	6
		あきさかり	3
		ハナエチゼン	1
			計 30

2.2 調査対象農薬

アセタミプリド、イミダクロプリド、エチプロール、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(代謝物である2-[N-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-エチル]アミノ-2-メチルイミノ酢酸(以下、CPMA)およびN-(6-クロロ-3-ピリジルメチル)-N-エチル-N'-メチルホルムアミジン(以下、CPMF)を含む)、フィプロニル、フロニカミド(代謝物であるN-(4-トリフルオロメチルニコチノイル)グリシン(以下、TFNG)および4-トリフルオロメチルニコチン酸(以下、TFNA)を含む)の計10農薬とした。

結果の算出に当たって、ニテンピラムは、ニテンピラム、CPMAおよびCPMFのそれぞれについて定量を行い、CPMAおよびCPMFについてはニテンピラムの含量に換算し、これらの和を分析値とした。なお、事前に行った試験法の妥当性評価においてCPMAおよびCPMFがガイドラインの目標値を満たさなかったこと等から、参考値として結果を示した。

また、フロニカミドは、玄米の調査結果においては、フロニカミド、TFNGおよびTFNAのそれぞれについて定量を行い、TFNGおよびTFNAについてはフロニカミドの含量に換算し、これらの和を分析値とした。蜂蜜の調査結果においては、基準に含まれる代謝物が異なることから、フロニカミドおよびTFNAをフロニカミドの含量に換算したものの和を分析値とし、参考値として結果を示した。

2. 3 内部標準物質

アセタミプリド-d3、イミダクロプリド-d4、クロチアニジン-d3 およびチアメトキサム-d3

2. 4 標準品

農薬標準品は和光純薬工業の残留農薬試験用標準品を、内部標準物質は Sigma-Aldrich Japan の分析用標準品を用いた。

2. 5 装置および測定条件

粉碎機：シー・エム・ティ TI-300
振とう機：タイテック RECIPRO SHAKER SR-2W
遠心機：久保田製作所 5400
HPLC 装置：島津製作所 LC 20A
分析カラム：東ソー TSKgel ODS-100V (2.0mmI.D. ×150mm、粒子径 3 μm)
移動相：(A 液) 0.1%ギ酸水溶液、(B 液) 0.1%ギ酸含有メタノール
グラジエント条件：B (%) ; 10% (0min) -10% (1min) -40% (6min) -65% (12min) -95% (15min) -95% (20min) -10% (20.1min) -10% (27.1min)
流速：0.2mL/min、カラム温度：40℃、注入量：5 μL
タンデム型質量分析計：SCIEX 製 3200QTRAP
イオン化法：ESI(+)/(-)、イオンソース温度：500℃
プローブ電圧：5500/4000 (V)
化合物ごとの測定条件を表 3 に示す。

表 3 MRM トランジション

化合物名	RT (min)	ESI	定量イオン(m/z)
			Q1 > Q3
アセタミプリド	11.5	+	223 > 126
イミダクロプリド	10.6	+	256 > 209
エチプロール	17.1	+	397 > 351
クロチアニジン	10.8	-	248 > 58
ジノテフラン	7.3	+	203 > 129
チアクロプリド	12.5	+	253 > 126
チアメトキサム	9.2	+	292 > 211
ニテンピラム	7.9	+	271 > 126
フィプロニル	17.9	-	435 > 330
フロニカミド	9.0	+	230 > 203
CPMA	7.9	+	256 > 126
CPMF	6.4	+	212 > 126
TFNA	8.9	+	192 > 148
TFNG	8.4	-	247 > 146
アセタミプリド_d3	11.5	+	226 > 126
イミダクロプリド_d4	10.6	+	260 > 213
クロチアニジン_d3	10.8	-	251 > 58
チアメトキサム_d3	9.2	+	295 > 214

2. 6 試験溶液の調製

既報 ¹⁴⁾に従って試験溶液を調製した。スキームを図 1 に示す。

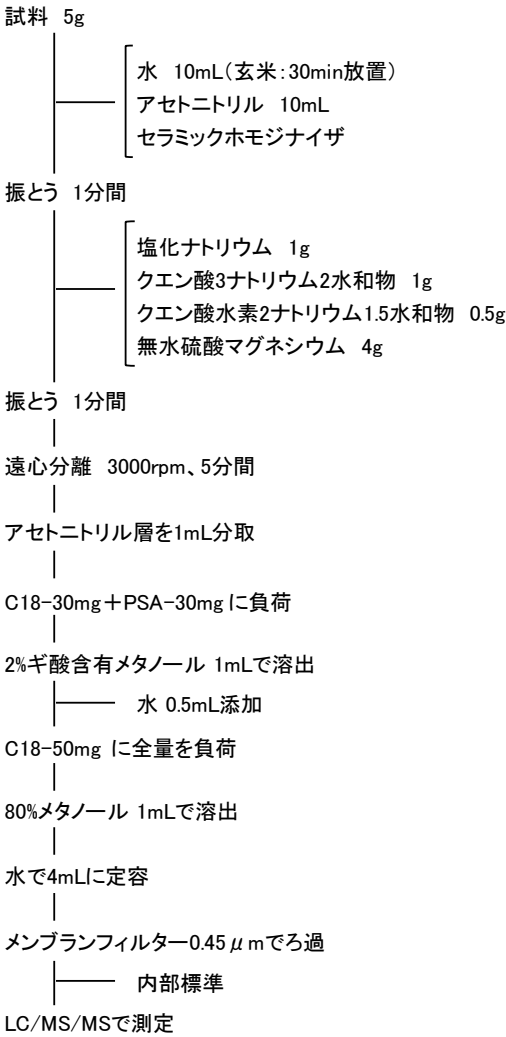


図 1 試験溶液の調製方法

2. 7 定量

あらかじめ調査対象農薬が含まれていないことを確認した蜂蜜および玄米を、試料と同様に操作し、マトリックス溶液を得た。得られたマトリックス溶液で混合標準溶液を希釈し、0.5-25ng/mL のマトリックス標準溶液を調製した。

試験溶液およびマトリックス標準溶液に内部標準溶液を各 25ng/mL で添加した後、LC/MS/MS に注入し、得られたクロマトグラムのピーク面積から内部標準法により定量した。本法の定量限界は 0.01ppm である。

結果の算出に当たって、各調査試料については、まず、n=1 で試験を行い、そのうち、調査対象農薬が検出されたものについては n=3 で再試験を行った。検出検体については、さらに、当センターが行政検査において実施している残留農薬一斉分析法を用いて、蜂蜜では 244 農薬、玄米では 333 農薬の測定を行った。対象農薬は、既報 ¹⁵⁾ 記載のとおりである。

3. 結果および考察

3. 1 市販蜂蜜の調査結果

蜂蜜 56 検体について調査した結果を表 4、5 に示した。調査した 56 検体中、農薬が検出されたのは 6 検体で、蜜の種類別に見ると、ミカン蜂蜜からの検出（検出率 62%）が多かった（図 2）。検出検体における残留濃度は、アセタミプリドが 0.02-0.14ppm（基準値 0.2ppm）、イミダクロプリドが nd-0.01ppm（基準値 0.01ppm）で、基準値を超えて検出された農薬はなかった。

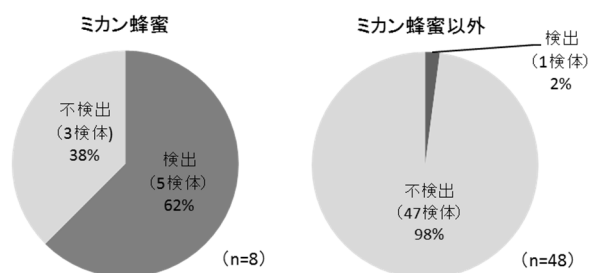


図2 調査対象農薬の検出状況（蜜の種類別）

アセタミプリド（商品名：モスピラン 他）およびイミダクロプリド（商品名：アドマイヤー 他）は、それぞれ1995年、1992年に農薬登録されたネオニコチノイド系殺虫剤で、高い浸透移行性を有する。柑橘栽培においては、ミカンハモグリガやアブラムシ類に対して高い防除効果を持つことから、苗木や春芽・夏芽伸長期に使用されることが多い。また、今回農薬が検出されたミカン蜂蜜5検体について、当センターで実施している残留農薬一斉分析法を用いて244農薬を測定したところ、果樹類の抗菌剤として使用されるクレソキシムメチルが4検体から検出された。これらのことから、今回ミカン蜂蜜において検出された2農薬は、ミカンの栽培時に使用された薬剤に由来し、果樹の花粉や花蜜、溢水等に残留していた農薬がミツバチを介して蜂蜜で検出されたものと推定された。

調査でミカン蜂蜜から検出されたアセタミプリドの最大値は0.14ppmで、これは基準値の7割に相当する。農薬の使用方法や採蜜の時期によっては、さらに高濃度で検出される可能性もある。このことから、栽培時に農薬が使用される果樹等の花を蜜源とする蜂蜜については、今後、残留農薬の監視を強化していく必要があると思われる。

表4 蜂蜜の調査結果

蜜の種類	調査検体数	検出検体数	検出濃度 (ppm)									
			アセタミプリド	イミダクロプリド	エチプロール	クロチアニジン	ジノテフラン	チアクロプリド	チアメキサム	ニテンピラム ^{※2}	フィプロニル	フロニカミド ^{※3}
百花	14	0	nd ^{※1}	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
アカシア	11	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
ミカン	8	5	nd-0.14	nd-0.01	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
リンゴ	5	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
レンゲ	4	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
クローバー	3	1	nd-0.09	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
トチ	3	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
からす山椒	2	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
菜の花	2	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
ハゼ	2	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
桜	1	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
そば	1	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	(nd)
計	56	6	(検出率:11%)									

※1 定量限界(0.01ppm)未満を示す。

※2 ニテンピラム並びにCPMAおよびCPMFをニテンピラムの含量に換算したものの和。参考値。

※3 フロニカミドおよびTFNAをフロニカミドの含量に換算したものの和。参考値。

表5 検出検体における農薬の検出状況

採蜜年	試料	蜜の種類 (採蜜地)	検出農薬	検出濃度 ^{※1} (ppm)	残留基準 (ppm)	定量限界 (ppm)	その他 検出農薬 ^{※2}
2015	a	ミカン (国内)	アセタミプリド	0.14 ± 0.005	0.2	0.01	
	b	ミカン (国内)	アセタミプリド	0.06 ± 0.005	0.2	0.01	クレソキシムメチル(0.02)
	c	ミカン (国内)	アセタミプリド	0.01 ± 0.001	0.2	0.01	クレソキシムメチル(0.02)
	d	ミカン (宮崎県)	アセタミプリド イミダクロプリド	0.02 ± 0.001 0.01 ± 0.001	0.2 0.01	0.01 0.01	クレソキシムメチル(0.01)
2016	e	ミカン (国内)	アセタミプリド	0.12 ± 0.003	0.2	0.01	クレソキシムメチル(0.01)
	f	クローバー (青森県)	アセタミプリド	0.09 ± 0.001	0.2	0.01	

※1 平均値±標準偏差(n=3)

※2 当センターで実施している農薬一斉分析により検出された農薬および検出濃度(ppm)

3. 2 県内産玄米の調査結果

玄米 30 検体について調査した結果を表 6、7 に示した。調査した 30 検体中、17 検体からネオニコチノイド系農薬のクロチアニジンおよびジノテフラン、ならびにフェニルピラゾール系農薬のエチプロロールが検出され、検出率は 57%であった。検出検体における残留濃度は、クロチアニジンが nd-0.06ppm (基準値 1ppm)、ジノテフランが nd-0.25ppm (基準値 2ppm)、エチプロロールが nd-0.01ppm (基準値 0.2ppm) で、いずれも基準値を大きく下回っていた。

玄米についても、当センターの残留農薬一斉分析法を用いて 333 農薬を測定したところ、表 7 に示した農薬が検出された。いずれも水稻に適用がある農薬であり、検出濃度は基準値を下回っていた。

クロチアニジン (商品名：ダントツ 他) およびジノテフラン (商品名：スタークル、アルバリン 他) は、共に 2002 年に農薬登録された比較的新しいネオニコチノイド系殺虫剤で、稲作においては出穂期のカメムシ防除に使用

されることが多い。両薬剤とも浸透移行性を有し、カメムシ類を中心とした広範な害虫に対し吸汁阻害効果を持つ。エチプロロール (商品名：キラップ 他) は 2005 年に農薬登録されたフェニルピラゾール系農薬で、こちらもカメムシ類やウンカ類に高い活性を示す。ジノテフランは粉剤・水和剤等として航空防除や地上共同防除に使用されることも多く、近年、国内における出荷量が急速に伸びている。県内においても、水稻にこれらの薬剤が使用されていることから、調査で検出された 3 農薬は栽培時に使用された薬剤が穀粒に残留したものと思われる。

農薬別の検出率は、ジノテフランが 30 検体中、15 検体から検出され (検出率 50%)、最も高かった (図 3)。農林水産省が実施している農薬の残留状況調査結果¹⁶⁾においても、国内産玄米から同農薬が高率で検出されている。東京都の調査¹¹⁾によれば、近年、野菜・果実における有機リン系農薬や有機塩素系農薬の検出が減少傾向にある中、ジノテフランをはじめとするネオニコチノイド系農薬については検出率が増加している。

表 6 玄米の調査結果

品種	調査 検体数	検出 検体数	検出濃度 (ppm)									
			アセタミ プリド	イミダク ロプリド	エチプ ロール	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 ^{※2}	フィプロ ニル	フロニカ ミド ^{※3}
コシヒカリ	23	15	nd ^{※1}	nd	nd	nd-0.06	nd-0.25	nd	nd	(nd)	nd	nd
あきさかり	5	1	nd	nd	nd	nd	nd-0.03	nd	nd	(nd)	nd	nd
ハナエチゼン	1	1	nd	nd	0.01	nd	0.05	nd	nd	(nd)	nd	nd
日本晴	1	0	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	(nd)	nd	nd
計	30	17	(検出率: 57%)									

※1 定量限界 (0.01ppm) 未満を示す。

※2 ニテンピラム並びにCPMAおよびCPMFをニテンピラムの含量に換算したものの和。参考値。

※3 フロニカミド並びにTFNGおよびTFNAをフロニカミドの含量に換算したものの和。

表 7 検出検体における農薬の検出状況

生産年	試料	品種	検出農薬	検出濃度 ^{※1} (ppm)	残留基準 (ppm)	定量限界 (ppm)	その他 検出農薬 ^{※2}
2014	A	コシヒカリ	ジノテフラン	0.17 ± 0.016	2	0.01	
	B	コシヒカリ	ジノテフラン	0.13 ± 0.011	2	0.01	フラメトビル (0.01)
	C	コシヒカリ	ジノテフラン	0.06 ± 0.003	2	0.01	
	D	コシヒカリ	ジノテフラン	0.06 ± 0.004	2	0.01	
2015	E	コシヒカリ	クロチアニジン	0.06 ± 0.001	1	0.01	
	F	コシヒカリ	ジノテフラン	0.25 ± 0.005	2	0.01	シラフルオフェン (0.02)、トリシクラゾール (0.12)
	G	コシヒカリ	ジノテフラン	0.16 ± 0.008	2	0.01	
	H	コシヒカリ	ジノテフラン	0.13 ± 0.008	2	0.01	シラフルオフェン (0.01)、トリシクラゾール (0.08)
	I	コシヒカリ	ジノテフラン	0.02 ± 0.001	2	0.01	
	J	コシヒカリ	ジノテフラン	0.02 ± 0.001	2	0.01	フラメトビル (0.01)
2016	K	コシヒカリ	クロチアニジン	0.04 ± 0.001	1	0.01	トリシクラゾール (0.14)
	L	コシヒカリ	ジノテフラン	0.07 ± 0.001	2	0.01	トリシクラゾール (0.04)
	M	コシヒカリ	ジノテフラン	0.03 ± 0.0003	2	0.01	
	N	コシヒカリ	ジノテフラン	0.03 ± 0.001	2	0.01	
	O	コシヒカリ	ジノテフラン	0.01 ± 0.001	2	0.01	フェリムゾン (0.03)、メトミノストロピン (0.04)
	P	あきさかり	ジノテフラン	0.03 ± 0.001	2	0.01	
	Q	ハナエチゼン	エチプロロール ジノテフラン	0.01 ± 0.001 0.05 ± 0.0003	0.2 2	0.01 0.01	シラフルオフェン (0.01)、トリシクラゾール (0.02) ベンジクロン (0.04)

※1 平均値±標準偏差 (n=3)

※2 当センターで実施している農薬一斉分析により検出された農薬および検出濃度 (ppm)

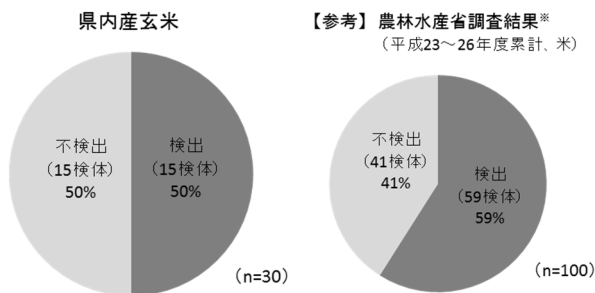


図3 玄米におけるジノテフラン検出状況
(※農林水産省「国内農産物における農薬の使用状況及び残留状況調査結果」より作成)

米は日本人の主食であり、日々の食生活において摂取量の多い食品のひとつである¹⁷⁾。食品を介した農薬摂取量の推計¹⁸⁾においても米が寄与する割合は大きい。精米による残留農薬の除去効果について検討した渡邊ら、坂らの報告^{19,20)}によれば、ジノテフランやクロチアニジン等の浸透性農薬はlogPowの大きい他の農薬に比べ精米後の残存率が高いとされ、このことから、米におけるネオニコチノイド系農薬等の残留状況調査は重要と言える。

今回の調査では、県内産玄米におけるネオニコチノイド系農薬等の残留濃度が低いことが確認され、県内においては、これらの農薬が適正な使用方法を守って使用されていると推定された。今後は、調査に用いた試験を行政検査に導入し、ネオニコチノイド系農薬等を含めた残留農薬の検査を実施していくことにより、県産米の安全性の確認に努めたいと考えている。

4. まとめ

平成26年9月から平成28年9月に福井県内に流通していた蜂蜜56検体、玄米30検体について、ネオニコチノイド系農薬等10農薬の残留実態調査を行った。その結果、蜂蜜についてはミカン蜂蜜等6検体からアセタミプリドおよびイミダクロプリドが検出された。玄米については、17検体からクロチアニジン、ジノテフランおよびエチプロールが検出された。いずれの試料においても、基準値を超えて検出された農薬はなかった。

蜂蜜については、ミカン蜂蜜からアセタミプリドが高率で検出され(検出率62%)、検出濃度も比較的高かった。これは、蜜源となる果樹において栽培時に使用された農薬に由来すると考えられ、今後、蜜源における農薬の使用状況に応じて残留農薬の監視を強化していく必要があると思われる。

参考文献

- 1) Henry M. et al. : A Common Pesticide Decreases Foraging Success and Survival in Honey Bees. *Science*, 336(6079), 348-350(2012)
- 2) Whitehorn P.R. et al. : Neonicotinoid Pesticide Reduces Bumble Bee Colony Growth and Queen Production. *Science*, 336(6079), 351-352 (2012)
- 3) Goulson D. : An Overview of the Environmental Risks Posed by Neonicotinoid Insecticides. *Journal of*

- 4) Woodcock B.A. et al. : Impacts of Neonicotinoid Use on Long-term Population Changes in Wild Bees in England. *Nature Commun.* 2016 Aug 16;7:12459. DOI: 10.1038/ncomms12459(2016)
- 5) UNEP(2010)-UNEP Emerging Issues : Global Honey Bee Colony Disorder and Other Threats to Insect Pollinators. http://www.unep.org/dewa/Portals/67/pdf/Global_Bee_Colony_Disorder_and_Threats_insect_pollinators.pdf
- 6) (独)農研機構 畜産草地研究所: 夏期に北日本水田地帯で発生が見られる巣箱周辺でのミツバチ斃死の原因について (2014.7.18 公表) http://www.naro.affrc.go.jp/publicity_report/press/laboratory/nilgs/053347.html
- 7) 農林水産省: 平成26年度蜜蜂被害事例調査の結果と今後の対策について (2015.6 月公表) http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/honeybee_survey.html
- 8) 農林水産省: 農薬による蜜蜂の危害を防止するための我が国の取組 (2015.9 月改訂) http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_mitubati/index.html
- 9) 日本植物防疫協会: 農薬要覧 2015, (2015)
- 10) 日本植物防疫協会: 農薬ハンドブック 2016 年版(2016)
- 11) 富澤早苗,大塚健治,田村康宏 他: 国内産野菜・果実類中の残留農薬実態調査-平成26年度-,東京都健康安全研究センター研究年報, 66, 185-195,(2015)
- 12) 谷澤春奈,佐々野僚一,大関由利子:LC/MS/MS を用いた残留農薬の多成分迅速一斉分析法の検討,第95回食品衛生学会学術講演会講演要旨集, P39, A-21(2008)
- 13) Otake T. et al. : Proficiency Testing for Quantification of Pesticide Residues in Treated Brown Rice Samples: Comparison of Performance of Japanese Official Multiresidue, Modified QuEChERS, and QuEChERS Methods. *Journal of AOAC International*, 99(3), 821-829(2016)
- 14) 平井知里,山岸浩: QuEChERS 法を用いた蜂蜜および玄米中ネオニコチノイド系農薬等の一斉分析法の検討, 福井県衛生環境研究センター年報, 14, 32-39(2015)
- 15) 福井県衛生環境研究センター年報, 15, II 業務報告 (2014)
- 16) 農林水産省: 国内産農産物における農薬の使用状況及び残留状況調査の結果について http://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_monitor.html
- 17) 厚生労働省: 平成17～19年度の食品摂取頻度・摂取量調査の特別集計業務報告書
- 18) 厚生労働省: 食品中の残留農薬等一日摂取量調査結果 http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/index.html
- 19) 渡邊美奈恵,上野英二,梅村優子,市川義多加,戸塚昌子,棚橋高志,猪飼誉友,上山純,斎藤勲: 愛知県内に流通する農産物中のネオニコチノイド系殺虫剤の実態調査,第39回農薬残留分析研究会講演要旨集, 231-236(2016)
- 20) 坂真智子,飯島和昭,西田真由美,粕由紀子,長谷川直美,佐藤清,加藤保博: 加工および調理による米試料中残留農薬の濃度変化,食品衛生学雑誌, 49(3), 141-149(2008)