

令和6年度（第19回）秋田県健康環境センター調査研究発表会抄録

食品中の残留農薬の分析精度向上と調理による変化に関する研究（令和3～5年度）

農産物中残留農薬の部位別濃度及び調理による消長について

松渕亜希子 古井真理子 珍田尚俊 藤井愛実^{*1}

1. はじめに

農産物中の残留農薬量は、基本的に剥皮や洗浄等の下処理をせずに検査した結果を用いて評価される。しかし、多くの一般家庭では、農産物は非可食部の除去、洗浄及び加熱等の調理を経て食されるため、調理後の残留実態の方がよりヒトの残留農薬の摂取状況に即すると考えられる。また、農産物中の残留農薬の分布は均一ではないため、喫食する部位によって実際の農薬摂取量は変動すると予想される。

そこで、スクリーニングを行い、一定量以上の残留農薬が検出された市販農産物を対象とし、部位別の残留農薬の分布実態に関する調査（部位別試験）¹⁾や調理前後の残留農薬の変化及び調理による農薬の除去効果に関する調査（調理別試験）¹⁾を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 試験品及び対象農薬

試験品は、秋田市内で購入したほうれんそう、ミニトマト、いちご、りんご、玄米とした。各試験品において、基準値を超えて残留する農薬がないことを確認した。

対象農薬は GC-MS/MS 測定 275 成分、LC-MS/MS 測定 159 成分とした。

2.2 試料の調製

表1に部位別試験の試験部位及び調理別試験の調理方法を示す。表1のとおり各試料を調製し、磨碎均一化して必要量を秤量した。なお、調理別試験の場合、対照として、同じ使用部位を用いた未調理の試料も調製した。

2.3 試料の前処理及び測定

各試料について、QuEChERS 法（クエッチャーズ法）で抽出し、抽出液を得た。抽出液を各種固相カラムで精製したものを試験溶液とし、

表1 試料の調製方法

試験品	部位別試験		調理別試験	
	試験部位	使用部位	調理方法	調理時間
ほうれんそう	上部	流水洗浄	5及び30秒間	
	下部 (根元2cm)	全体 ゆでる 炒める	沸騰水 2分間 油添加 強火2分間	
			流水洗浄	5及び30秒間
ミニトマト			煮る	弱火 7分間
	ヘタ 可食部	天日乾燥	屋外 2日間	
		オーブン乾燥	120℃ 60分間	
		湯むき	沸騰水 1分間	
いちご		流水洗浄	5及び30秒間	
	ヘタ 可食部	ジャム調理	砂糖添加 弱火10分間	
		天日乾燥	屋外 2日間	
		オーブン乾燥	100℃ 90分間	
りんご	〔非可食部〕 果梗 基部 芯 花落ち	全体	流水洗浄	5及び30秒間
		重曹洗浄	もみ洗い30秒間	
		ジャム調理〔砂糖添加〕		
	〔可食部〕 果肉 果皮	鍋	弱火 20分間	
		電子レンジ	600W 15分間	
		オーブン焼き	200℃ 30分間	
	玄米	フライパン焼き	油添加 中火片面2分間	
		オーブン乾燥	100℃ 90分間	
	分づき米 ぬか	洗米 ぬか	20秒攪拌-水交換×3回 洗米あり・なし	

GC-MS/MS 及び LC-MS/MS で測定した（検出限界 0.005 mg/kg、定量下限 0.01 mg/kg）。

検出濃度が 0.005 mg/kg 未満は不検出とし、0.005 mg/kg 以上 0.01 mg/kg 未満は痕跡値とした。

2.4 計算処理及び統計処理

2.4.1 部位別試験

各試験部位の濃度比率（分布比）を次式により算出した。

$$\text{分布比(%)} = \frac{\text{各試験部位の残留濃度(mg/kg)}}{\text{各試験部位の残留濃度の総和(mg/kg)}} \times 100$$

2.4.2 調理別試験

調理後の農薬濃度は、調理前の試料重量あたりに換算した。調理前に対する調理後の濃度比率（残存率）を次式により算出した。

*1 健康福祉部医務薬事課

$$\text{残存率(%)} = \frac{\text{調理後の検出濃度(mg/kg)}}{\text{調理前の検出濃度(mg/kg)}} \times 100$$

有意差については、調理前（対照）と各調理後の2群間で Welch の *t*-検定 ($p < 0.05$) を用いて評価を行った。

3. 結果及び考察

3.1 部位別試験

図1に部位別試験の分布比の結果を示す。

ほうれんそうからは7農薬が検出され、3農薬で下部の分布比が100.0%であったが、ほかはおむね上部、下部にわたり分布していた。

ミニトマト及びいちごでは、検出された全農薬で、ヘタの分布比が約90%以上となり、ヘタに偏在していた。

りんごからは11農薬が検出され、果肉・芯以外の部位でほぼ100.0%を占めた。可食部（果皮、果肉）では、果皮のテブフェンピラド15.0%を除いて10%未満であり、ミニトマト、いちごと同様に可食部が顕著に低い傾向であった。

玄米からは3農薬が検出され、各精米段階のぬかにおいて、70~90%台と大きく分布していた。米の分布でみると、精米の度合いが上がるに従って、漸次的に減衰する場合と比較的一定の場合があり、農薬のオクタノール・分配係数や浸透移行性の違いに起因すると考えられた。

3.2 調理別試験

表2に調理別試験の結果を示す。

3.2.1 ほうれんそう

検出された3農薬のうち、「流水洗浄」ではシアゾファミドの30秒間洗浄で有意に減少し、残存率は68.7%であった。5秒間洗浄では減少がなかったことから、水へ接する時間を長くすることで、ほうれんそう表面のシアゾファミドの水への移行が進み、減少したと推測された。

「ゆでる」ではシアゾファミド、イミダクロプリドで各残存率20~30%台、「炒める」では3農薬で60%台と、「ゆでる」で7~8割、「炒める」でおよそ3割の有意な減少がみられた。「ゆでる」で減少した2農薬は沸騰水の温度では比較的安定なことから、大気中への揮散やゆで水

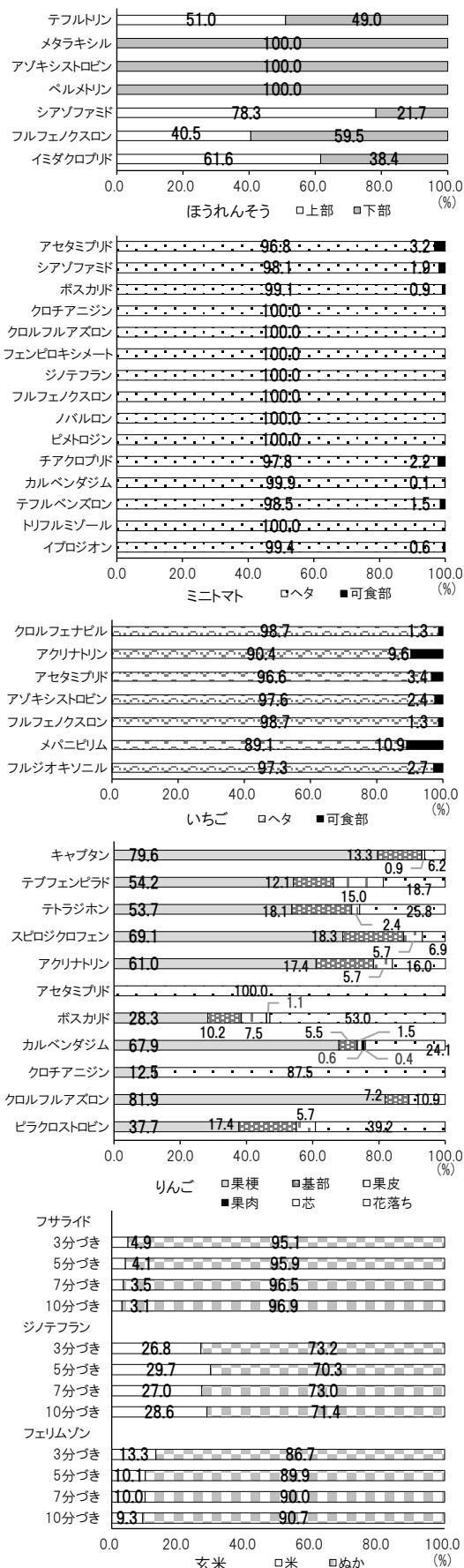


図1 部位別試験結果（分布比、各部位 n=1）
※痕跡値、不検出は 0.0%とした

への移行で減少したと考えられた。「炒める」では油を含めた試料を測定しており、フライパンの温度が200°C前後と高温であったことから、油分への移行ではなく、加熱による分解や大気中への揮散により減少したと考えられる。

3.2.2 ミニトマト

検出された5農薬のうち、「流水洗浄」ではボスカリドで約2~3割、シアゾファミドで約4~5割の有意な減少がみられた。

「湯むき」ではアセタミプリド以外の4農薬で有意に減少した。アセタミプリドは浸透移行性農薬であり、大半が果実内部に分布し、表層の分布は僅かであると推察された。そのため、剥皮の除去効果が限定的となり、有意な減少に至らなかったと考えられた。

「煮る」ではアセタミプリドが、「オーブン乾燥」ではシアゾファミド及びチアクロプリドが有意に減少した。これらの農薬は比較的熱に安定であることから、加熱による分解ではなく、大気中に揮散し減少したと考えられた。

3.2.3 いちご

5試験品のうちで最も多い6農薬を検出した。「流水洗浄」ではアゾキシストロビンが有意に減少した。アゾキシストロビンは水溶解度が比較的大きいため、表面にある農薬が水へ移行したと考えられた。

「ジャム調理」では6農薬全てで、「オーブン乾燥」では5農薬で有意に減少し、残存率はともに40~50%台であった。これらの農薬は150°C付近まで比較的安定であり、「ジャム調理」の鍋試料の温度が90°C前後を示したこと、「オーブン乾燥」では100°Cで乾燥を行っていることから、加熱による分解ではなく、大気中に揮散し減少したものと思われた。

「天日乾燥」ではアセタミプリドで有意な減少がみられ、いちご中の水分の蒸散とともに大気中への拡散が起こり、減少したと考えられた。

3.2.4 りんご

洗浄用、加熱調理用とともに4農薬を検出した。「流水洗浄」及び「重曹洗浄」では有意に減少した農薬はみられなかった。果皮表面のブルームや脂肪酸等の分泌物に農薬が取り込まれ、水

への移行が進まなかったと考えられた。

「ジャム調理（鍋、電子レンジ）」、「フライパン焼き」及び「オーブン乾燥」では4農薬全てで有意な減少がみられた。3調理の温度帯90~180°Cに対し、これらの農薬は比較的安定であることから、減少は加熱による分解ではなく、大気中への揮散によるものと考えられた。

「オーブン焼き」ではキャプタンで痕跡値となり、ほか3農薬は残存率80~90%台と有意な減少はみられなかった。「オーブン焼き」の試料は模擬的に丸ごとのりんごに成形している。この形状は相対的に大きな固まりであり、熱が伝わりにくい状態である。そのため、キャプタン以外の3農薬の大気中へ揮散が進まず、有意な減少とならなかったと思われる。

3.2.5 玄米

3農薬が検出され、「洗米」では3農薬で有意な減少がみられた。残存率はいずれも80~90%台と高率で、およそ1~2割の減少であった。研ぎ汁から3農薬が検出されており（データは示さず）、表面にある農薬が水に移行したと考えられた。

「炊飯」では洗米の有無に関係なく、3農薬で有意な減少がみられ、フサライドは約4割、フェリムゾンとジノテフランは1割前後で減少していた。また、フサライドの残存率は「洗米」よりおよそ3割低く、「炊飯」調理自体が有意な減少に寄与していた。

「精米」ではフサライドとフェリムゾンで有意な減少がみられ、ともに全調理の中で最も低い残存率であった。これらの農薬は本部位別試験において8割以上が表層に分布しており、表層を削ることが最も減少に寄与したと思われる。ジノテフランは、浸透移行性を有し、本部位別試験でも玄米粒子内部への浸透がみられ、表層と内部でおおむね一様に分布していると推測された。そのため「精米」では表層からの減少がほかの2農薬に及ばなかったと考えられた。

4. まとめ

市販農産物5種類（ほうれんそう、ミニトマト、いちご、りんご、玄米）について、部位別及び調理別試験を行った。

部位別試験では、各農産物を2~6部位に分け

表2 調理別試験結果

試験品 検出農薬	調理前(全体)	調理(n=5-7)					
		濃度(mg/kg) / 残存率(%) ^{a)}					
ほうれんそう	流水洗浄 5秒間	流水洗浄 30秒間	ゆでる	炒める			
シアゾファミド	0.067±0.007 ^{b)}	0.071±0.019	100.0 ^{c)}	0.046±0.015 *d)	68.7	0.021±0.005 *d)	31.3
イミダクロブリド	0.092±0.013	0.085±0.011	92.4	0.079±0.017	85.9	0.021±0.004 *d)	22.8
テフルトリン	0.025±0.003	0.024±0.002	96.0	0.026±0.002	100.0	0.022±0.002	88.0
ミニトマト	調理前(可食部)	流水洗浄 5秒間	流水洗浄 30秒間	湯むき(果肉)	煮る		
アセタミブリド	0.15±0.009	0.13 ±0.026	86.7	0.16±0.010	100.0	0.12±0.021	80.0
ボスカリド	0.71±0.049	0.50±0.098 *d)	70.4	0.59±0.086 *d)	83.1	0.080±0.012 *d)	11.3
シアゾファミド	0.027±0.004	0.016±0.004 *d)	59.3	0.013±0.002 *d)	47.0	ND ^{e)} *d)	0.0
チアクロブリド	0.046±0.004	0.041±0.010	89.1	0.035±0.013	76.4	0.028±0.009 *d)	60.9
イプロジオノン	0.27±0.035	0.24±0.043	88.9	0.34±0.021	100.0	Tr ^{f)} *d)	0.0
		天日乾燥	オーブン乾燥				
アセタミブリド		0.12±0.020	80.0	0.15±0.021	100.0		
ボスカリド		0.75±0.067	100.0	0.64±0.047	90.1		
シアゾファミド		0.026±0.006	96.3	0.010±0.004 *d)	37.0		
チアクロブリド		0.046±0.008	100.0	0.025±0.004 *d)	54.3		
イプロジオノン		0.24±0.020	88.9	0.33±0.046	100.0		
いちご	調理前(可食部)	流水洗浄 5秒間	流水洗浄 30秒間	ジャム調理	天日乾燥	オーブン乾燥	
アセタミブリド	0.080±0.011	0.081±0.013	100.0	0.071±0.014	88.8	0.039±0.007 *d)	48.8
アゾキシストロビン	0.046±0.012	0.032±0.009 *d)	69.6	0.028±0.007 *d)	60.9	0.021±0.005 *d)	45.7
フルフェクスロン	0.045±0.007	0.049±0.006	100.0	0.038±0.009	84.4	0.023±0.006 *d)	51.1
メバニピリム	0.061±0.022	0.066±0.018	100.0	0.055±0.010	90.2	0.033±0.015 *d)	54.1
フルジオキソニル	0.14±0.052	0.12±0.029	85.7	0.11±0.034	78.6	0.074±0.037 *d)	52.9
クロルフェナピル	0.082±0.026	0.070±0.025	85.4	0.065±0.020	79.3	0.045±0.023 *d)	54.9
りんご	調理前(全体)	流水洗浄 5秒間	流水洗浄 30秒間	重曹洗浄			
キャプタン	0.039±0.011	0.037±0.007	94.9	0.040±0.015	100.0	0.031±0.014	79.5
テトラジホン	0.029±0.003	0.035±0.011	100.0	0.039±0.012	100.0	0.033±0.006	100.0
ボスカリド	0.035±0.006	0.040±0.005	100.0	0.041±0.010	100.0	0.040±0.010	100.0
カルベンダジム	0.045±0.010	0.033±0.007	73.3	0.037±0.006	82.2	0.033±0.007	73.3
	調理前(可食部)	ジャム調理(鍋)	ジャム調理(電子レンジ)	オーブン焼き	フライパン焼き	オーブン乾燥	
キャプタン	0.017±0.007	ND *d)	0.0	ND *d)	0.0	Tr ^{f)} *d)	0.0
テトラジホン	0.017±0.002	Tr *d)	0.0	Tr *d)	0.0	0.012±0.002 *d)	70.6
ボスカリド	0.028±0.004	0.014±0.002 *d)	50.0	0.015±0.004 *d)	53.6	0.025±0.006	89.3
カルベンダジム	0.028±0.004	0.013±0.001 *d)	46.4	0.016±0.003 *d)	57.1	0.024±0.003	85.7
玄米	調理前(全体)	洗米	炊飯(洗米なし)	炊飯(洗米あり)	精米		
フサライド	0.032±0.001	0.027±0.001 *d)	84.4	0.019±0.002 *d)	59.4	0.019±0.001 *d)	59.4
ジノテフラン	0.11±0.002	0.095±0.004 *d)	86.4	0.099±0.004 *d)	90.0	0.10±0.005 *d)	90.9
フェリムジン	0.12±0.005	0.11±0.007 *d)	91.7	0.10±0.007 *d)	83.3	0.11±0.004 *d)	91.7
						0.076±0.001 *d)	63.3

a) 調理前の残存率は100.0%とした b) 平均値±標準偏差 c) 調理後濃度が調理前濃度以上の場合、残存率は100.0%とした

d) * : p < 0.05 e) ND : 不検出、残存率は0.0%とした f) Tr : 痕跡値、残存率は0.0%とした

て、部位ごとの残留農薬量を比較した。ヘタ、果梗などの非可食部において、可食部より多数の農薬を検出し、さらに分布比が顕著に高い傾向であった。

調理別試験では、洗浄及び加熱調理を中心に各調理前後の残留農薬量を比較した。洗浄については、りんご以外でいくつかの検出農薬が約1~5割の有意な減少を示したが、8~9割以上の大幅な低減には至らなかった。加熱調理については、全ての試験品から検出された農薬のいず

れかで有意な減少がみられた。減少した農薬は比較的熱に安定であるものが多く、減少の主な要因は加熱による分解ではなく、大気中への揮散によるものと推察された。

参考文献

- 1) 松渕亜希子他:農産物中の残留農薬の部位別分布及び調理操作による変化について、秋田県健康環境センター年報, 18, 2022, 31-47.