

| | | | |
|------|----|---|---|
| 報告番号 | ※甲 | 第 | 号 |
|------|----|---|---|

主論文の要旨

論文題目 Effects of processing and cooking on the reduction of dinotefuran concentration in Japanese rice samples
(玄米中ジノテフランの調理過程における減少)

氏名 渡邊 美奈恵

論文内容の要旨

【緒言】

ジノテフランは、1993年に三井化学アグロ(株)により開発されたネオニコチノイド系殺虫剤の一種であり、塩素原子及び芳香環を唯一含まない独特の化学構造を持っている新しいタイプの殺虫剤である。既存のネオニコチノイド系殺虫剤と同様に昆虫の神経シナプスにあるニコチン性アセチルコリン受容体に作用して殺虫効果を発揮するが、その特異な化学構造から作用点の相違が示唆されている。水稻、果樹ともにカメムシ類に対する顕著な吸汁阻害効果があり、半翅目を中心とした広範な害虫に防除効果を持っている。また、優れた浸透移行性を有し、作物全体に速やかに移行して長期間効力が持続することが確認されている。他のネオニコチノイド系殺虫剤よりも毒性が低いこともあり、2002年4月に農薬登録されて以来、その出荷量は年々増加傾向を示している。水稻で汎用されており、平成26年度の農林水産省による米の残留状況調査では、その検出率は51.9% (27検体中14検体が定量限界以上の結果)であった。このことから、摂取頻度の高い米あるいはその加工品からの継続的な曝露が示唆された。米は、摂取する前に精米、洗米、炊飯という調理過程があり、玄米だけの残留状況調査では曝露実態は把握できない。ヒトへの曝露を正確に評価するためには、調理後の残存率を正確に把握することが必要である。これまでに加工調理による農薬残留量についての研究は数多く報告されているが、ジノテフランについての報告はほとんどない。そこで、本研究では、LC-MS/MSを用いた高感度分析法を開発し、ジノテフランが検出された市販玄米を試料として、精米、米とぎ及び炊飯後のジノテフランの残留量を求め、調理による減少効果を検証し、経口摂取量の推定や個人レベルでの曝露評価に活用できるデータの収集を目指した。

【対象】

分析対象は、玄米、それを精米した白米、白米を米とぎした洗米、さらに炊飯した炊飯白米の4種類とした。

【方法】

1) 玄米、白米及び洗米

試料を粉碎・均一化し、試料にアセトニトリルを加えてホモジナイズ抽出し、溶媒を留去後、残渣を酢酸エチルに再溶解して無水硫酸ナトリウムで脱水後、GPC/グラファイトカーボン SPEで精製した。さらに、シリカゲル/PSA 連結 SPE により精製した。

2) 炊飯白米

試料を予冷式ドライアイス凍結粉碎法により粉碎・均一化し、試料に 2%酢酸溶液、*n*-ヘキサン及びアセトニトリルを加えてホモジナイズ抽出し、溶媒を留去後、残渣を酢酸エチルに再溶解して無水硫酸ナトリウムで脱水後、GPCで精製した。さらに、SAX/PSA 連結 SPE により精製した。

【結果及び考察】

1. 炊飯白米の試験法確立

食品中の農薬の分布は不均一なことが多いため、できる限り均一な試料を調製することは、信頼性の高い結果を得るために必要不可欠である。今回、粉碎・均一化については、予冷式ドライアイス凍結粉碎法を採用した。この方法は、ドライアイスで試料を予冷したのち、粉碎時にもドライアイスを加え、試料を凍結した状態のまま均一化（微粉末化）を行うことのできる優れた粉碎法である。しかも、酵素活性を抑制し、測定時に妨害となる夾雑物の増加を抑制する効果を併せ持っている。その結果、通常粉碎では餅状の塊となってしまう、均一化が困難であった炊飯白米についても、微細なパウダー状に粉碎・均一化することができ、その有効性が確認された。また、炊飯白米から親水性の高いジノテフランを効率よく抽出できる方法としては、酢酸酸性下で *n*-ヘキサン及びアセトニトリルを用いたホモジナイズ抽出法が有効であった。

2. 実態調査

市販されている玄米 25 検体中から 10 検体でジノテフランが検出され（定量下限値 0.01 $\mu\text{g/g}$ ）、その平均値は 0.04 $\mu\text{g/g}$ であり、残留基準値となる 2 ppm と比べて十分に低い値であった。

3. 加工調理過程での減少効果

ジノテフランが検出された玄米を原材料とし、実際に摂食することを想定して、精米、米とぎ及び炊飯によるジノテフランの減少効果について調査した。精米（白米）、米とぎ（洗米）及び炊飯（炊飯白米）の各過程におけるジノテフランの残留量%（MRL%）の平均値は、玄米を100%として、白米74.7%、洗米60.8%、炊飯白米39.6%であった。これらの結果から、炊飯白米の加工係数は0.4と算出した。今回得られた結果と過去の調査結果とを比較したところ、ジノテフランなどの浸透移行性を有する農薬は、非浸透移行性農薬よりも加工調理による減少率が低いことが明らかとなった。また、試験に用いた玄米10検体におけるジノテフランの濃度範囲（定量限界 0.01 mg/kg）は、0.01 ~ 0.15 mg/kg であり、この値は、平成26年度の農林水産省による農産物別の残留状況調査により得られた結果（0.01~0.13 mg/kg）とほぼ一致していた。炊飯白米中のジノテフラン濃度は最大で 0.021 $\mu\text{g/g}$ であり、炊飯白米の摂取量が一

人一日当たり 311.6 g であることから、一日最大摂取量は 0.0065 mg/人/日と算出された。得られた結果は ADI と比べると 0.05% 以下であり、現在の日本人における米からのジノテフラン曝露量は十分に低いものと推定された。

今回の調査から、優れた浸透移行性をもつジノテフランは、精米、炊飯などの加工調理を経ても、ある程度の残留が認められることが明らかとなった。農林水産省の調査データにおいて、日本人の食品摂取量が多い玄米におけるジノテフランの検出率は高い。精米による非可食部の除去、あるいは炊飯といった加工調理による減少が非浸透移行性農薬よりも期待できないこと、長期残効性を有することから、継続的な曝露についての考慮が必要である。今後さらに実際の曝露量を反映させる実用的なデータを収集することが重要と考える。

【結語】

ジノテフランの残留分析法を確立し、玄米中ジノテフランの加工調理による減少効果について調査した。市販されている玄米 25 検体中 10 検体からジノテフランが検出され、その平均値は 0.043 $\mu\text{g/g}$ であり、残留基準値と比べて十分に低い値であった。各調理過程後のジノテフランの残存率 (%) は、白米 74.7%、洗米 60.8%、炊飯白米 39.6% であった。この結果から、玄米の分析値に加工係数 0.4 を掛けることにより、煩雑な分析を行うことなく、摂取量の推定が可能となった。炊飯白米からのジノテフランの一日最大摂取量は 0.0065 mg/人/日と算出され、ADI と比べると 0.05% 以下であることから、米からのジノテフラン曝露量は十分に低いものと推定された。

本研究により、日本人における炊飯白米からのジノテフランの摂取量推定に応用できる、実的な数値を求めることができた。