

残留農薬

「日本の食の安全を考える」

京都大学大学院農学研究科
応用生命科学専攻

宮川 恒

農薬と食品の安全

◆ 食品の安全 ⇨ 農薬？

- 食品にはさまざまな「毒性物質」が含まれているにもかかわらず

◆ 農薬とは何か？

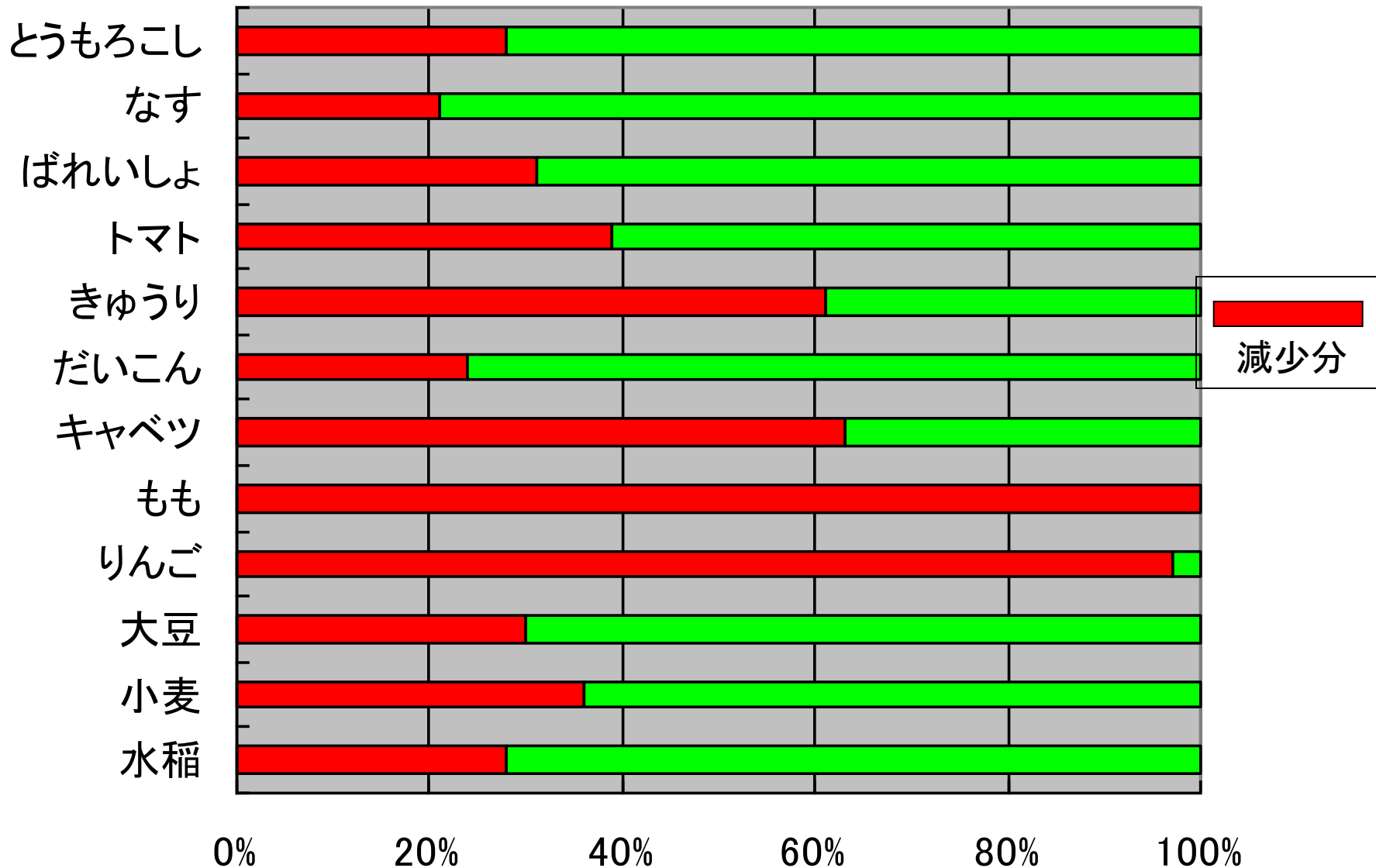
農業生産を邪魔するもの

- ◆ 昆虫
- ◆ 寄生微生物
- ◆ 雑草
- ◆ 野生動物

- ◆ これらによって生産量が減少すると...
 - 食糧不足
 - 飢饉
 - 社会不安

無農薬栽培による収量の減少

(植物防疫協会, 1993)



農薬の利用

◆ 病害虫による収穫の減少を防ぐ

➤ 栽培中

➤ 収穫後（減少以外にもマイコトキシン汚染）

◆ 労働の軽減

◆ 「農薬」

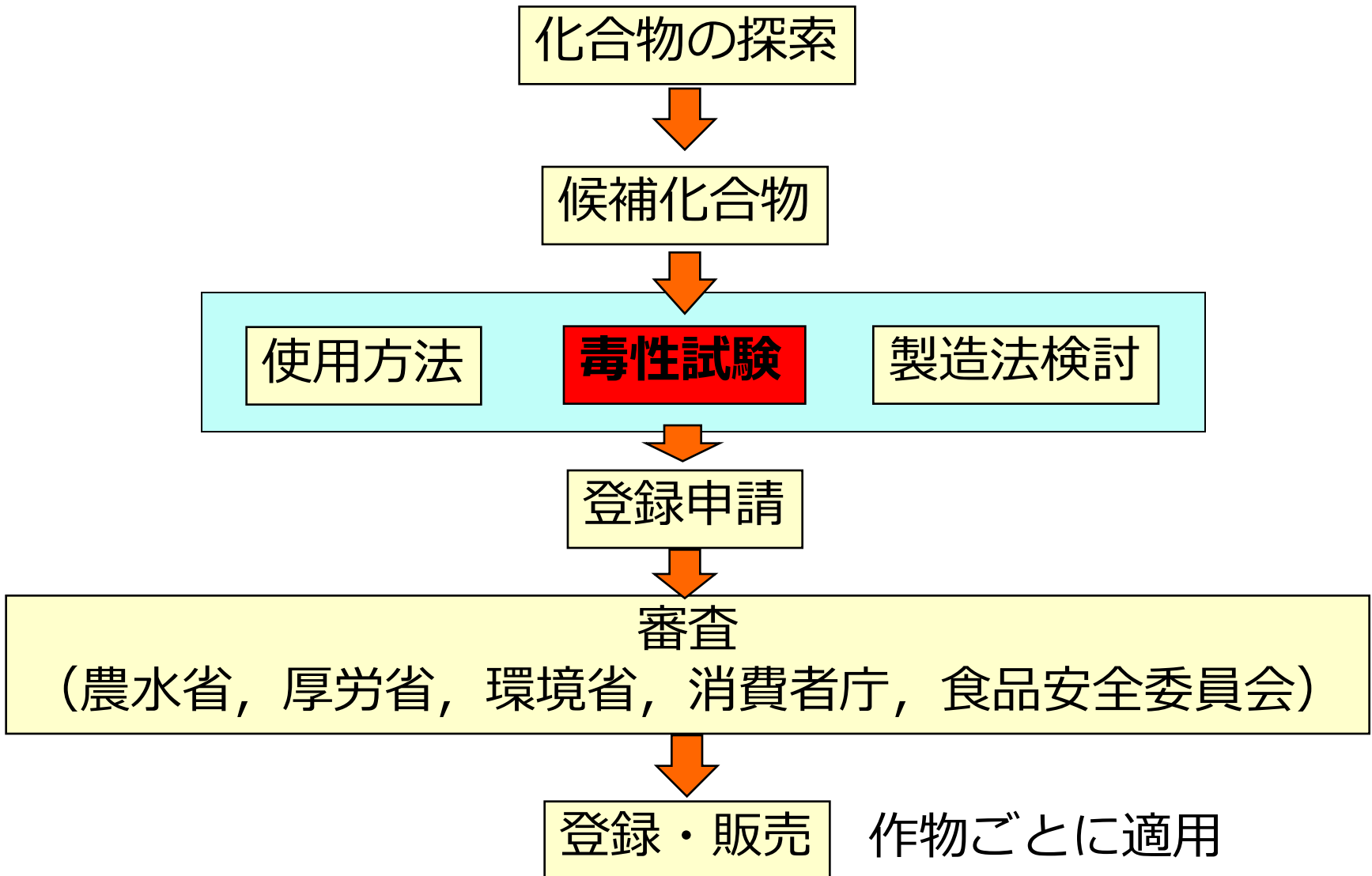
➤ 実は多種多様である

● 有効成分 700（？）種

✧ 混合剤もあり

➤ それぞれ作用も異なる

農薬ができるまで



農薬の安全性

◆ 安全性を確保すべき対象

- 製造者に対して
- 作物に対して
- 散布者に対して
- 消費者に対して
 - 食品, 飲料水
- 環境に対して
 - 野生動物, 水, 土

農薬の登録に必要な毒性試験

◆ 短期

- 急性経口毒性
- 急性経皮毒性
- 急性吸入毒性
- 眼一次刺激性
- 皮膚一次刺激性
- 皮膚感作性

◆ 長期

- 反復経口毒性
(3~24ヶ月)
- 発ガン性
- 繁殖試験
- 催奇形性

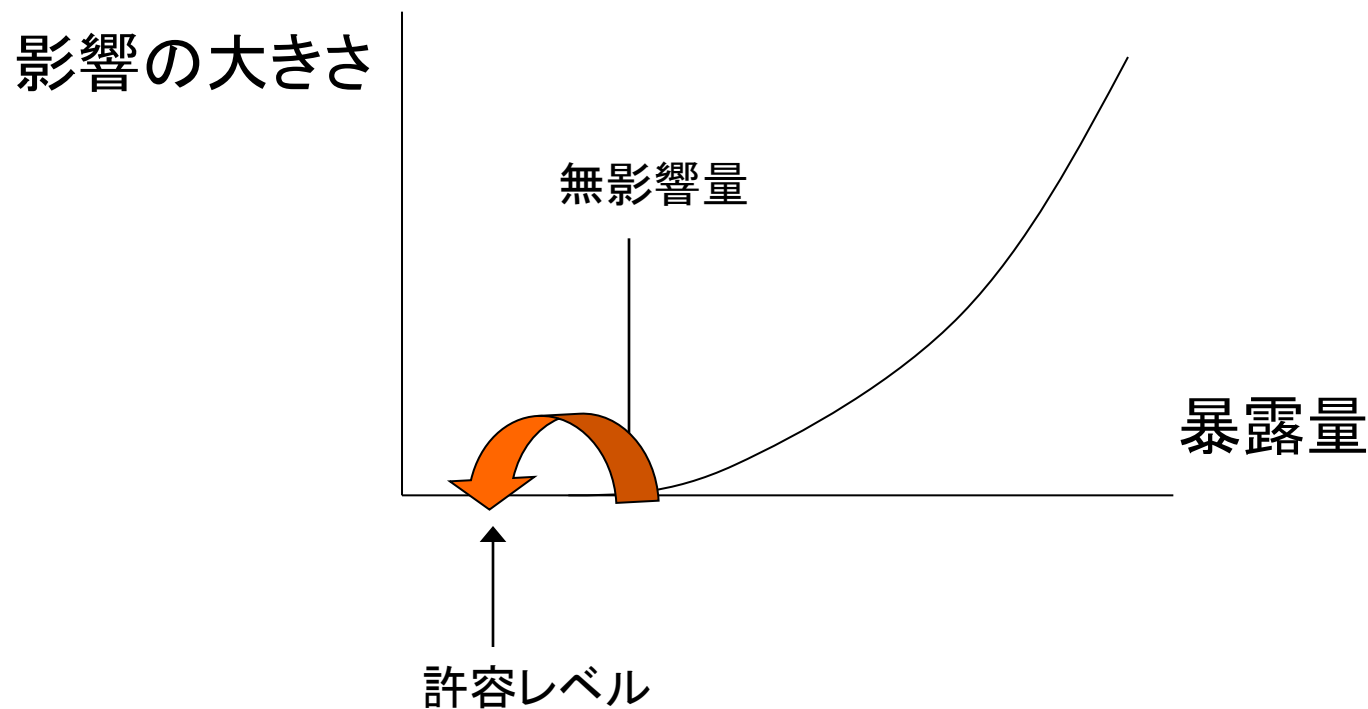
◆ その他

- 変異原性
- 生体内運命

農薬の残留基準設定

◆ 閾値ありモデル

- ある量以下では影響がないと推定される

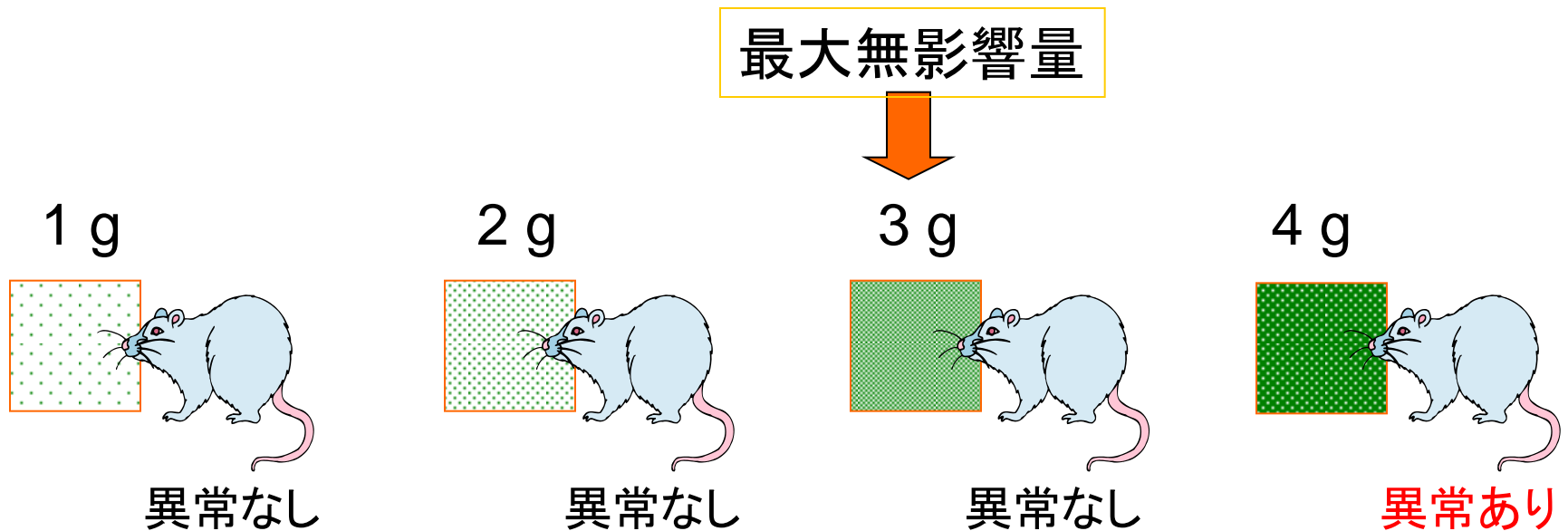


長期毒性試験法

- ◆ 実験動物に対象化合物を含む飼料を長期間与え、その影響を精査
 - 投与期間
 - 数ヶ月～2年（ラットでは全生涯期間にほぼ相当）
 - 肉眼的な変化
 - 生化学的な変化
 - ガン発生の有無

最大無影響量 (NOAEL)

- ◆ 生涯にわたって摂取しても異常を発生しない量
- ◆ 動物を用いた毒性試験の結果



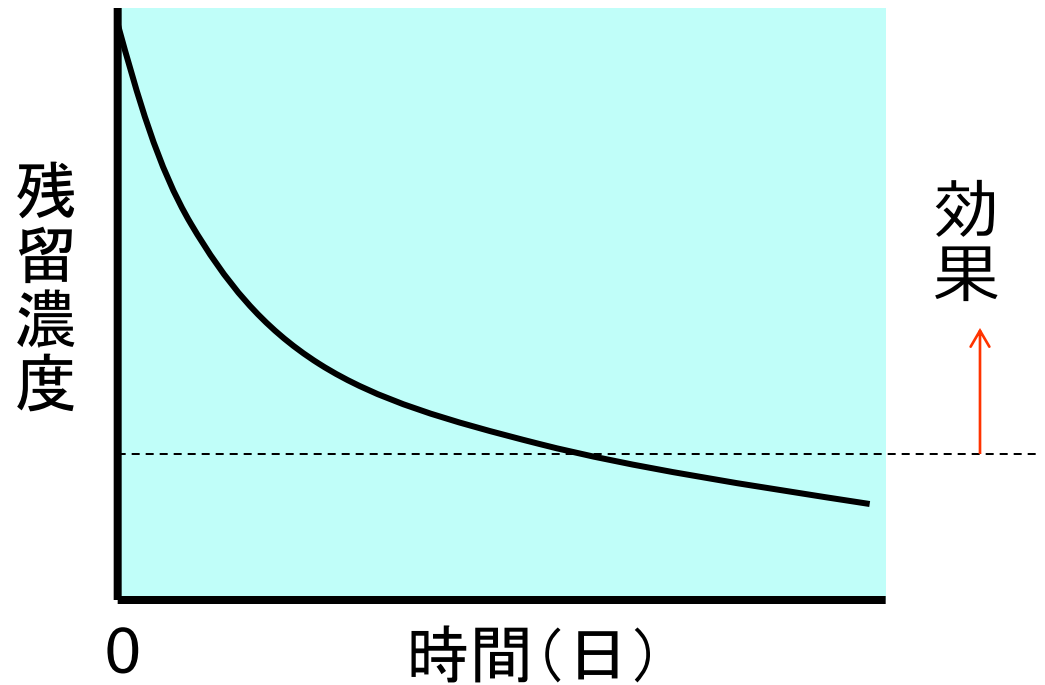
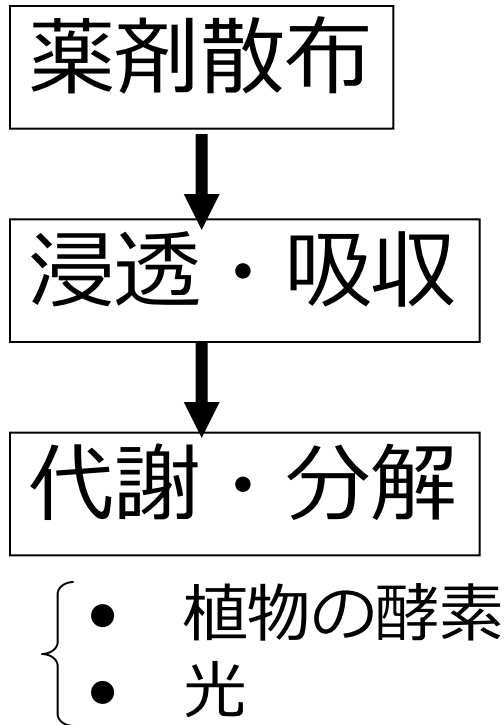
1日許容摂取量 (ADI)

- ◆ ヒトが一生摂取しても悪影響を及ぼさないと考えられる量
- ◆ (最大無影響量) × 安全係数
 - 実験動物とヒトとの差を考慮
 - 個人差を考慮
 - 安全係数：1/100～1/200が目安

残留基準の設定

- ◆ 作物残留量の総和がADIを越えないように作物ごとに基準値を設定
 - (残留量) = (残留濃度) × (作物を食べる量)
 - 作物を食べる量 (国民栄養調査)
 - コメ : 190 g/day
 - キュウリ : 53 g/day
 - ✧ 摂取量の多い作物に対する許容残留量は低くなる

植物における農薬の運命



残留基準設定例

作物群	使用方法	最大作物残留量(ppm)	基準値(ppm)	フードファクター(ε)	推定摂取量(mg)	日本人の許容摂取量(ADI×53.3)
大豆	散布	0.97	2	56.1	0.1122	
小豆類	散布	0.87	2	1.4	0.0028	
かんしょ	散布	0.47	1	15.7	0.0157	
てんさい	散布	0.31	1	4.5	0.0045	
キャベツ	散布	0.82	2	22.8	0.0456	
たまねぎ	散布	0.33	1	30.3	0.0303	
にんじん	散布	0.46	1	24.6	0.0246	
未成熟いんげん	散布	0.38	1	1.9	0.0019	
えだまめ	散布	0.16	0.5	0.1	0.00005	
いちご	散布	0.15	0.5	0.3	0.00015	
合計					0.2378	

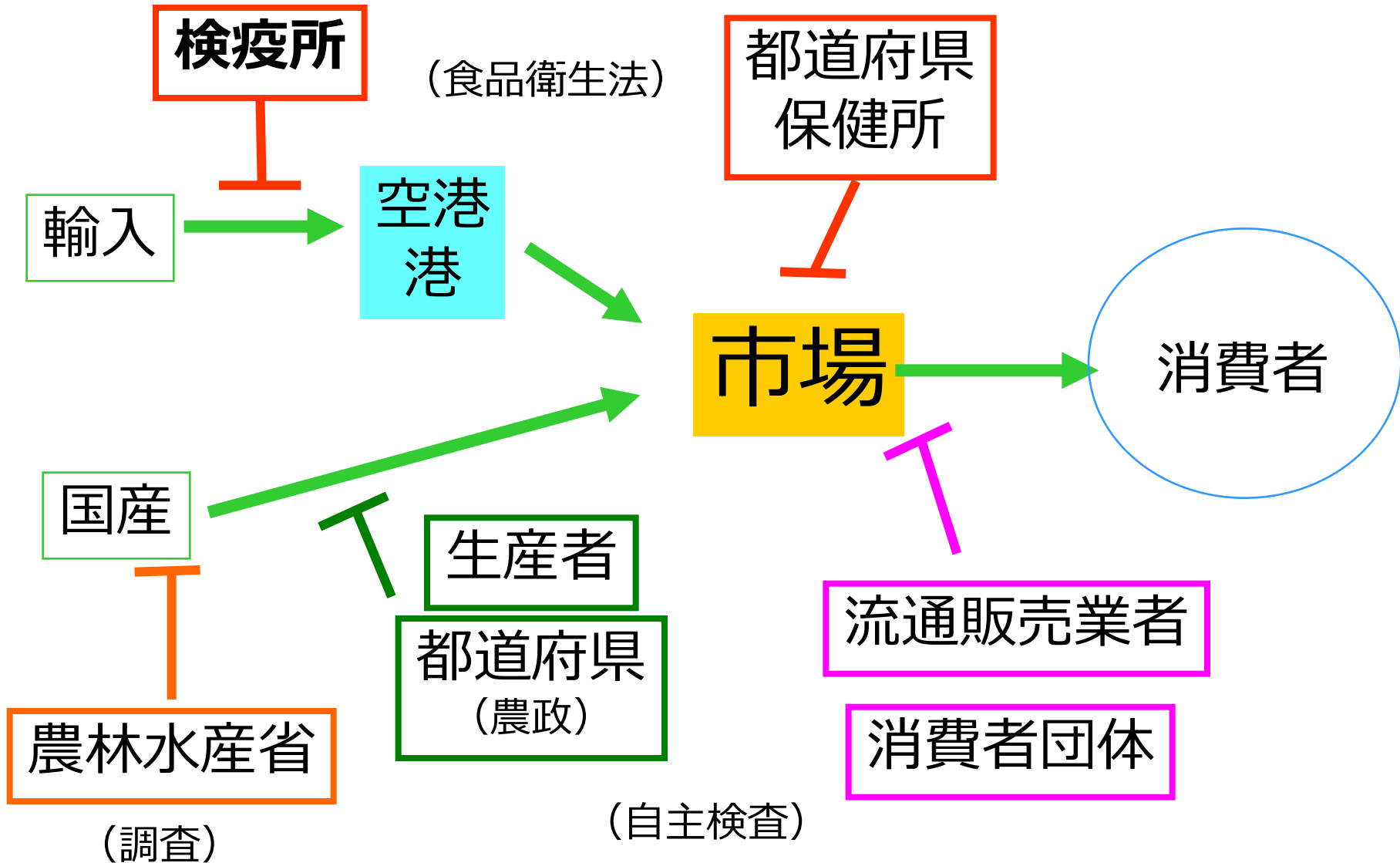
推定摂取量(mg:各適用作物[基準値(ppm)×フードファクター(kg)]の合計) ≤ ADI(mg/kg) × 53.3(kg)

<http://www.acis.famic.go.jp/chishiki/04.htm> より

安全使用基準

- ◆ 残留基準を越えないような使用法
- ◆ 例) アドマイヤー水和剤
 - 有効成分イミダクロプリド10%含有
 - 適用：イネのツマグロヨコバイ, ウンカ類の防除
 - 2000倍希釈液を10アールあたり60～150リットル散布
 - 合計2回以内
 - 収穫の30日前まで使用できる

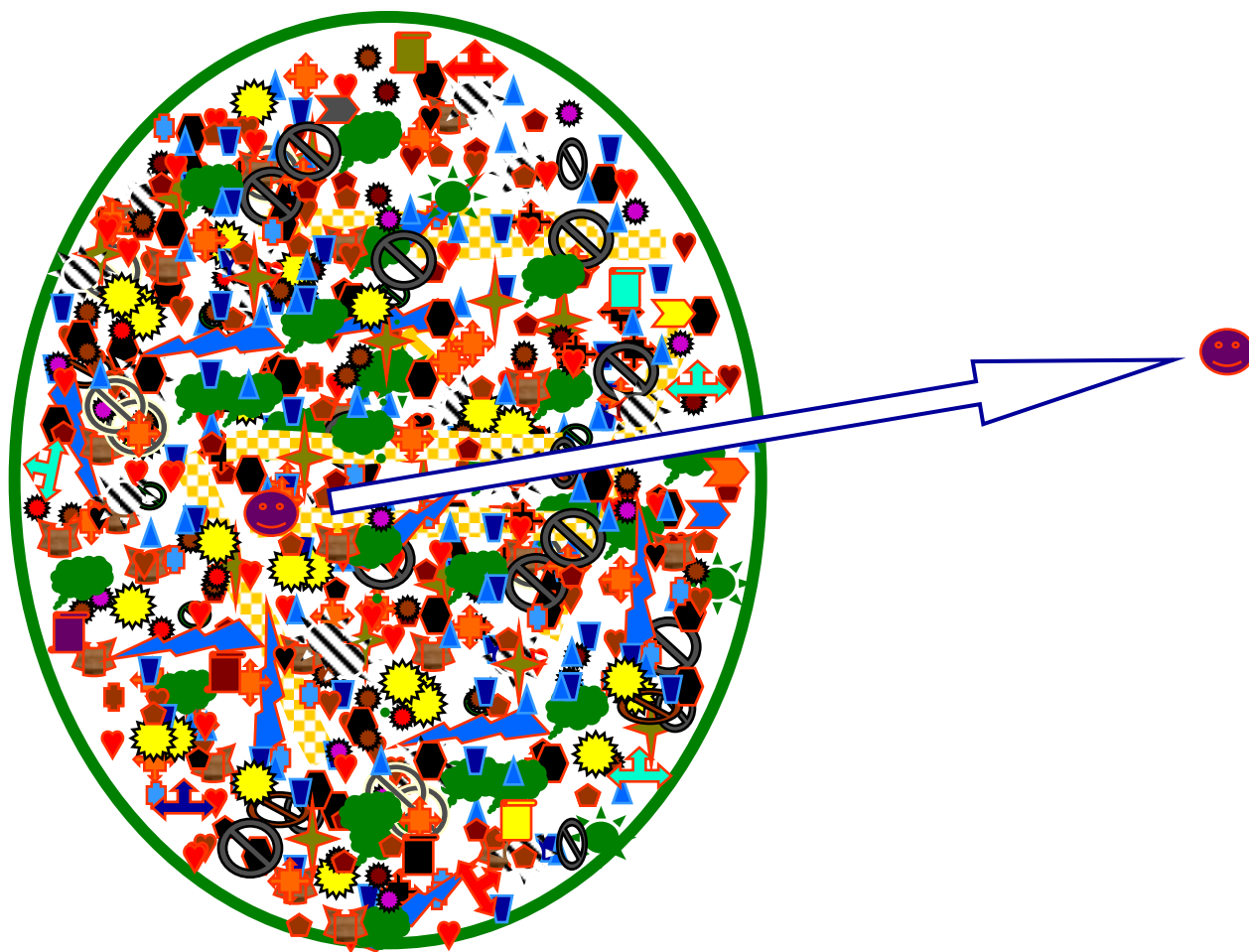
農産物中の残留農薬検査態勢



残留分析

- ◆ 作物（食品）ごと
- ◆ 分析前の試料の準備
 - 試料の採取：食べるところ数g～100g
- ◆ 抽出：溶液状態，固体成分の除去
- ◆ 精製：妨害成分の除去
- ◆ 化合物同定と定量
 - 機器分析
 - 分離（同定）：ガスクロマトグラフィー，HPLC，質量分析
 - 定量：化学反応，分光學，質量分析（同定）

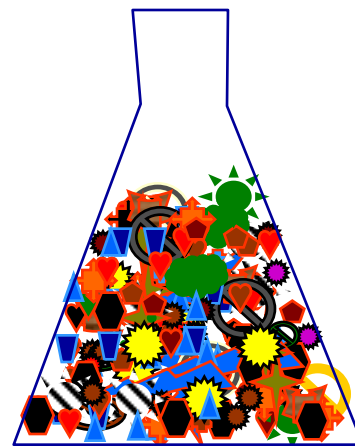
残留分析のイメージ



抽出→濾過→濃縮



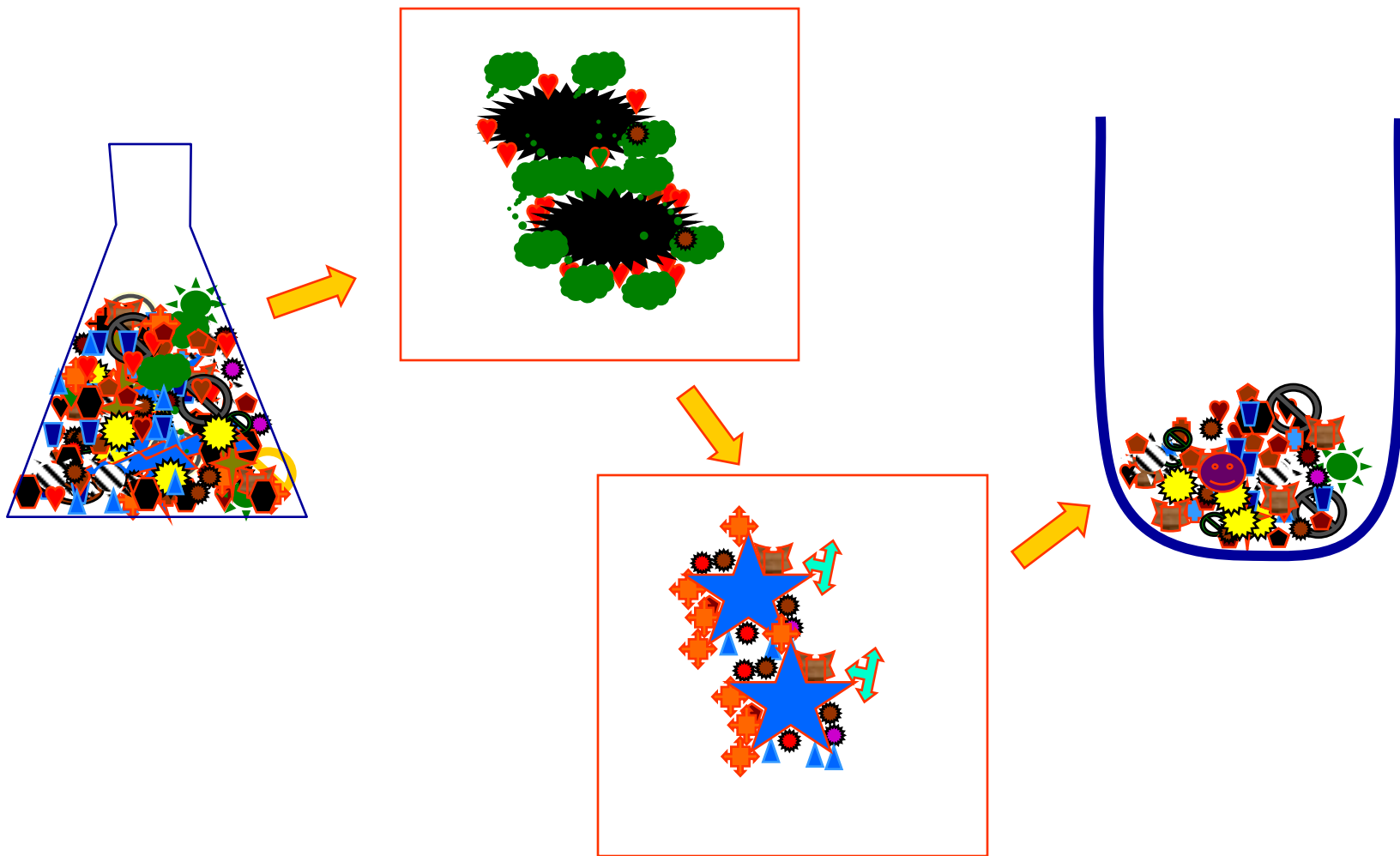
固体成分の除去



農薬以外に含まれているもの

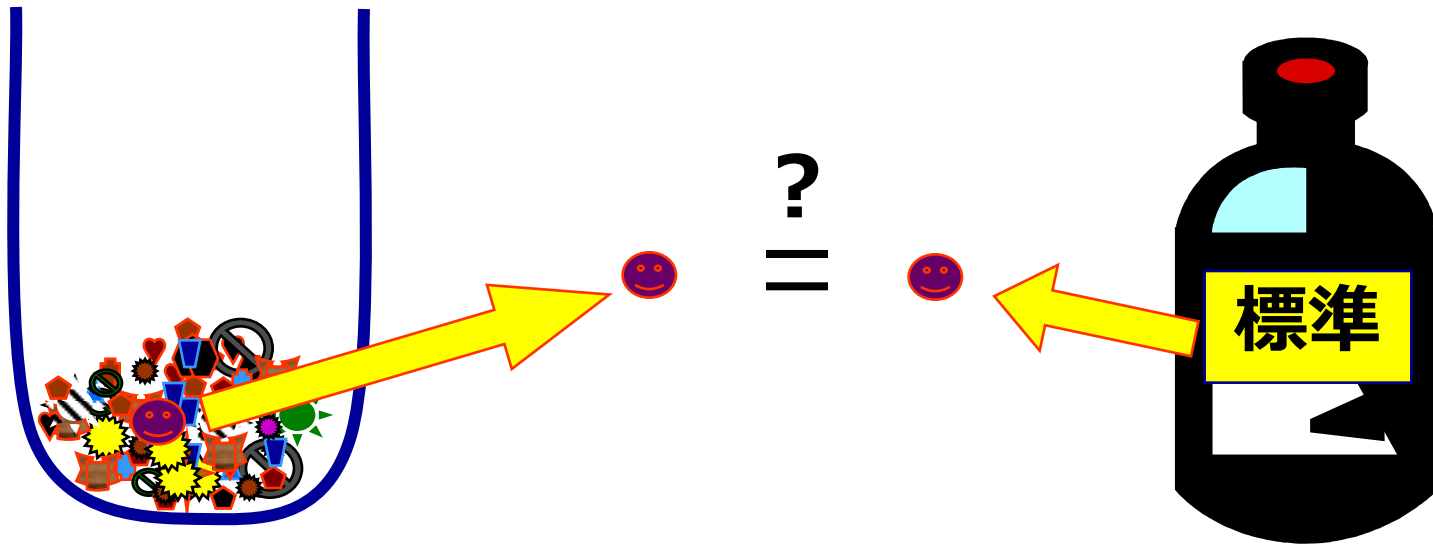
- ◆炭水化物（糖分），タンパク質，核酸
- ◆油脂，脂肪酸
- ◆香気成分
- ◆ビタミン，ミネラル
- ◆色素（緑，赤，黄，紫．．．）
- ◆苦み，えぐみ，あく（フェノール成分）

精製



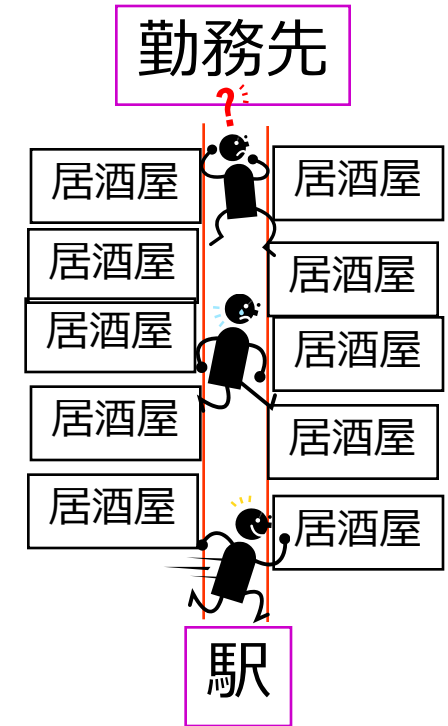
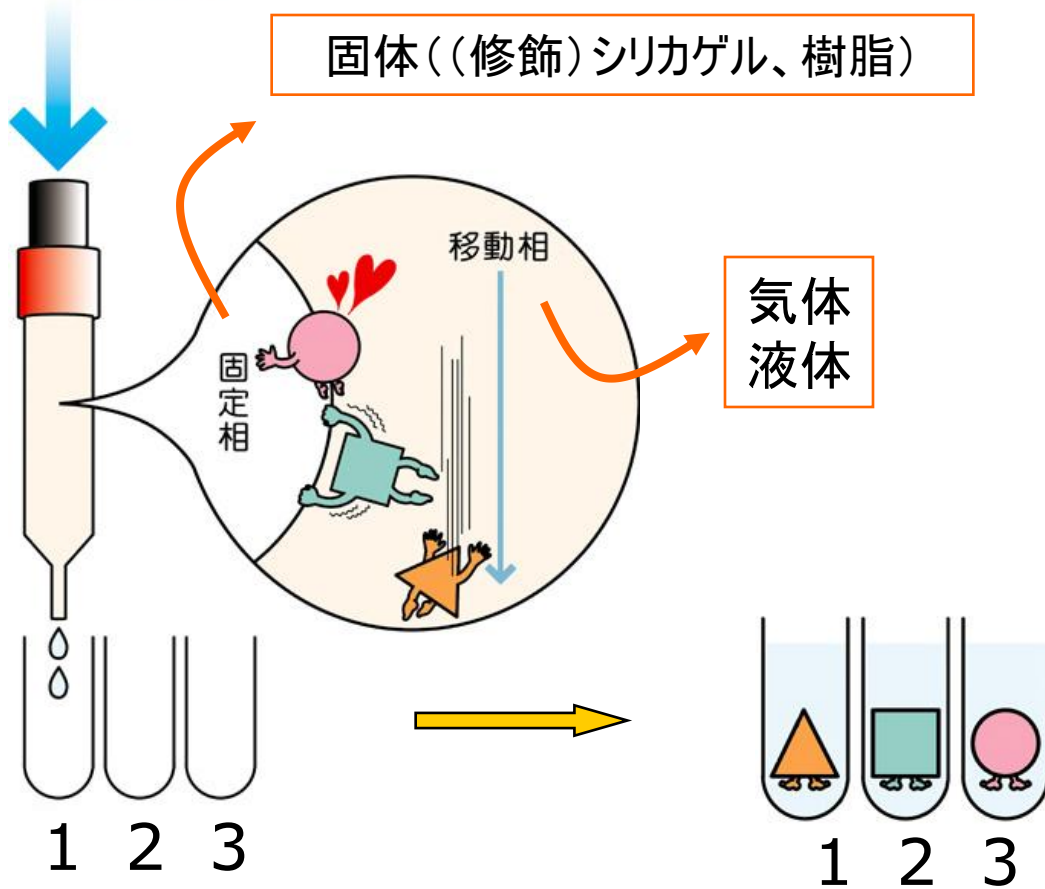
同定と定量

- ◆ クロマトグラフィー
 - ガスクロマトグラフィー
 - 高速液体クロマトグラフィー

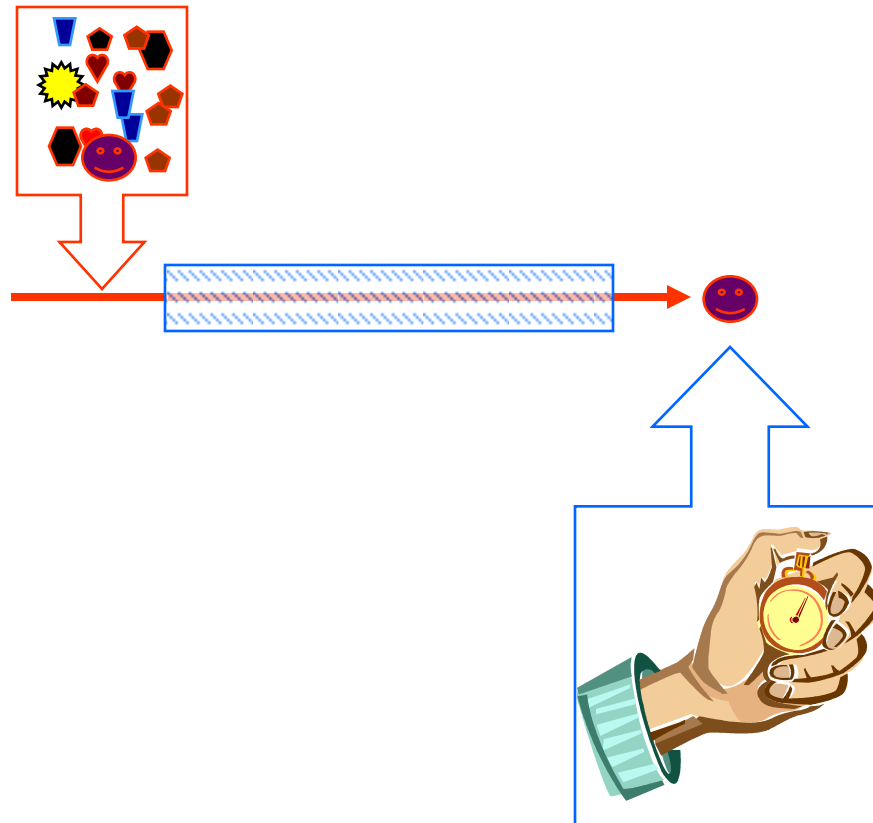


クロマトグラフィーの原理

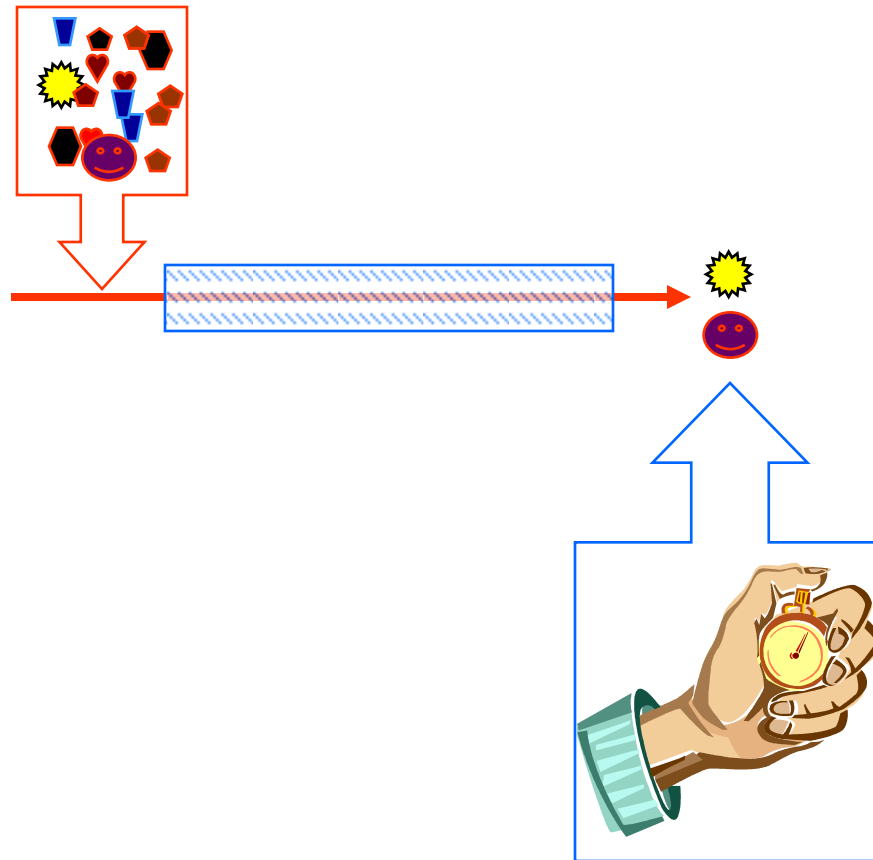
試料 ○ □ ▲



クロマトグラフィーによる同定



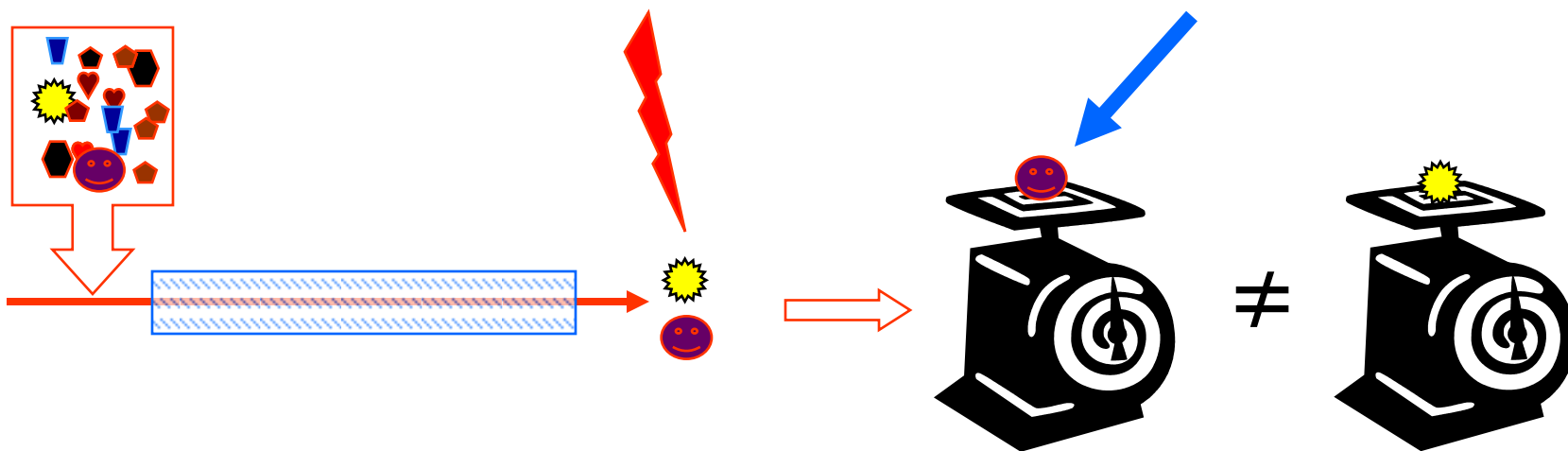
クロマトグラフィーによる同定？



質量分析計との結合

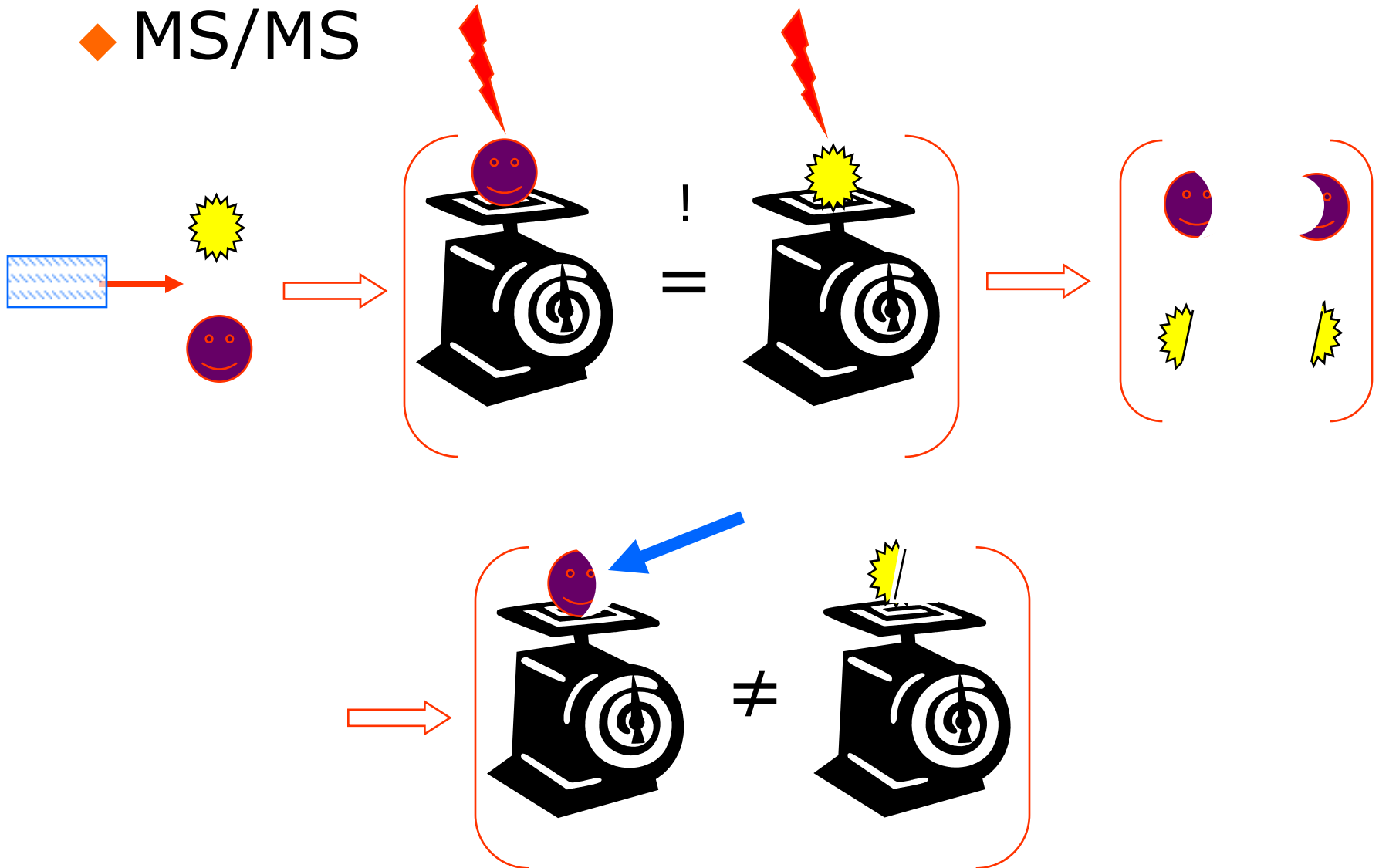
◆ GC-MS

◆ LC-MS



質量分析計の連結

◆ MS/MS



ポジティブリスト制度（平成18年～）

◆ 事件

- 輸入野菜残留超過，無登録農薬販売・使用

◆ 残留基準

- すべての作物（食品）について
- すべての農薬について

◆ 基準値が設定されていなかったもの？

- 国際基準，諸外国の基準等を参照
- それもない場合「一律基準」
 - 「ヒトの健康を損なうおそれのない量」
 - ✧ 1.5 $\mu\text{g}/\text{day}$ → 0.01 ppmぐらい？
 - ✧ 0.01 ppm: 25 mプール，幅10 m，深さ1 mの水に2.5 g

ポジティブリスト制度への対応

◆ 困難・・・どうする？

➤ 700成分以上

● 多様な物性

- ✧ 疎水性 ~ 親水性
- ✧ 酸性 ~ 中性 ~ 塩基性
- ✧ 低沸点 ~ 高沸点

➤ 0.01 ppm以下の濃度を正確に

- 1トンに0.01グラム (10ミリグラム)

多成分一斉分析

- ◆ 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法
 - 平成17年1月24日付け食安発第0124001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知
 - GC/MSによる農薬等の一斉試験法（農作物）
 - ✦ 245品目（296化合物）
 - LC/MSによる農薬等の一斉試験法I（農作物）
 - ✦ 97品目（105化合物）
 - LC/MSによる農薬等の一斉試験法II（農作物）
 - ✦ 59品目（59化合物）

GC/MSによる一斉分析

試料 (穀類 10 g, 果実・野菜 20 g, 茶 5 g)

水 (20 ml)

アセトニトリル (50ml) 中でホモジナイズ
濾過

濾液 (100 ml)

20 mlにNaCl (10 g)、リン酸緩衝液
(pH 7, 20 ml) 添加

振とう10分間

水層を捨てる

アセトニトリル層

ODSミニカラム (1 g) (穀類以外不要)

溶出液

脱水, 濾過

濾液

濃縮

残留物

アセトニトリル-トルエン混液に溶解
グラファイトカーボン/アミノプロピル化

シリカゲル積層ミニカラム

(それぞれ500mg)

溶出液

濃縮

アセトン-ヘキサン混液に溶解

試験溶液 (1ml)

2 μ l

GC/MS

5%フェニル-メチルシリコン 0.25 mm x 30 m

50 - 300 $^{\circ}$ C (31.5分)

LC/MSによる一斉分析

試料 (穀類 10 g, 果実・野菜 20 g, 茶 5 g)

水 (20 ml)

アセトニトリル (50ml) 中でホモジナイズ
濾過

濾液 (100 ml)

20 mlにNaCl (10 g)、リン酸緩衝液
(pH 7, 20 ml) 添加

振とう10分間

水層を捨てる

アセトニトリル層

ODSミニカラム (1 g) (穀類以外不要)

溶出液

脱水, 濾過

濾液

濃縮

残留物

アセトニトリル-トルエン混液に溶解

グラファイトカーボン/アミノプロピル化

シリカゲル積層ミニカラム

(それぞれ500mg)

溶出液

濃縮

メタノールに溶解

試験溶液 (4ml)

5 μ l

LC/MSあるいはMS/MS

ODS, 粒径3-3.5 μ m, 2 x 150 mm, 40C

酢酸アンモニウム水溶液-メタノール, 30分濃度勾配プログラム

個別分析

一斉分析の結果確認

第3章

－個別試験法－

(通知試験法)

- BHC、 γ -BHC、DDT、アルドリノ及びディルドリン、エタルフルラリン、エトジシアゾール、キントゼン、クロルデン、ジコホル、テクナゼン、テトラジホン、テフルトリン、トリフルラリン、ハルフェンブロックス、フェンプロパトリン、ヘキサクロロベンゼン、ヘプタクロル、ベンフルラリン並びにメキシクロール試験法
- 2,4-D、2,4-DB及びクロプロップ試験法
- 2,2-DPA試験法
- DCIP試験法
- DBEDC試験法
- EPN、アニロホス、イサゾホス、イプロベンホス、エチオン、エディフェンホス、エトプロホス、エトリムホス、カズサホス、キナルホス、クロルピリホス、クロルピリホスメチル、クロルフェンビンホス、シアノホス、ジスルホトン、ジメチルビンホス、ジメトエート、スルプロホス、ダイアジノン、チオメチン、テトラクロルビンホス、テルブホス、トリアゾホス、トリブホス、トルクロホスメチル、パラチオン、パラチオンメチル、ピペロホス、ピラクロホス、ピラゾホス、ピリダフェンチオン、ピリミホスメチル、フェナミホス、フェントロチオン、フェンスルホチオン、フェンチオン、フェントエート、ブタミホス、プロチオホス、プロバホス、プロフェノホス、プロモホス、ベンスリド、ホキシム、ホサロン、ホスチアゼート、ホスファミド、ホスマット、ホレート、マラチオン、メカルパム、メタクリホス、メチダチオン及びメピンホス試験法
- EPTC試験法
- MCPA及びジガンバ試験法
- Sec-ブチルアミン試験法
- アクリナトリン、シハロトリン、シフルトリン、シベルメトリン、デルタメトリン及びトラロメトリン、ピフェントリン、ピレトリン、フェンパレレート、フルシトリネート、フルバリネート並びにベルメトリン試験法
- アベシメチル試験法

(続く)

平成23年度4～9月厚労省輸入食品モニタリング検査（残留農薬）

食品群	実施件数	違反件数
畜産食品 牛肉、豚肉、鶏肉、馬肉、その他食鳥肉等	1,005	0
畜産加工食品 ナチュラルチーズ、食肉製品、アイスクリーム、冷凍食品(肉類)等	894	0
水産食品 二枚貝、魚類、甲殻類(エビ、カニ)等	1,363	0
水産加工食品 魚類加工品(切り身、乾燥、すり身等)、 冷凍食品(水産動物類、魚類)、魚介類卵加工品等	2,398	0
農産食品 野菜、果実、麦類、とうもろこし、豆類、落花生、ナッツ類、種実類等	7,192	25
農産加工食品 冷凍食品(野菜加工品)、野菜加工品、果実加工品、香辛料、即席めん類等	4,753	8
その他の食料品 健康食品、スープ類、調味料、菓子類、食用油脂、冷凍食品等	398	0
飲料 ミネラルウォーター類、清涼飲料水、アルコール飲料等	243	0
合計	18,246	33

輸入時における輸入食品違反事例

品名	条文	生産国	不適格内容
加熱後摂取冷凍食品 (凍結直前未加熱) いんげん	11	中華人民共和国	11条3項に基づき人の健康を損なうおそれのない量として定める量を超えて残留 (ブプロフェジン 0.02 ppm 検出)
加熱後摂取冷凍食品 (凍結直前加熱) 蒲焼きうなぎ	11	中華人民共和国	11条3項に基づき人の健康を損なうおそれのない量として定める量を超えて残留 (イベルメクチン 0.025 ppm 検出)
加熱後摂取冷凍食品 (凍結直前未加熱) アスパラガス	11	中華人民共和国	11条3項に基づき人の健康を損なうおそれのない量として定める量を超えて残留 (アメトリン 0.06 ppm 検出)
加熱後摂取冷凍食品 (凍結直前未加熱) ブロッコリー	11	中華人民共和国	11条3項に基づき人の健康を損なうおそれのない量として定める量を超えて残留 (ハロキシホップ 0.02 ppm 検出)
生鮮 スナップエンドウ	11	タイ	成分規格不適合 (プロピコナゾール 0.1 ppm 検出)、11条3項に基づき人の健康を損なうおそれのない量として定める量を超えて残留 (ジフェノコナゾール 0.08 ppm、ジニコナゾール 0.2 ppm 検出)

難しい

- ◆ 一斉分析はすべてをカバーしていない
- ◆ 国ごとにちがう基準
 - 食生活・文化の違い

難しい

- ◆ 一斉分析はすべてをカバーしていない
- ◆ 国ごとにちがう基準
 - 食生活・文化の違い
- ◆ 分析できる試料数には限りがある
 - 流通量膨大⇔設備、（高度）技術者
 - コスト
 - 誰が負担するのか

残留分析のコスト

((株) 環境研究センターHPより)

残留農薬検査多成分一斉分析のご案内

残留農薬等に関するポジティブリスト制度が施行されたことにより残留農薬基準が設定されていない農薬を含む食品にも一定量以上検出してはならないという一律基準(0.01ppm)が設定されています。その為、使用履歴が不明な農作物や近隣からのドリフト対策等、当社ではお客様のニーズにお応えするメニューとして、セーフティ108項目(国内登録農薬108項目)から作物全般450項目(**H24年度検疫所検査項目**449項目含む)まで各種ご用意しております。さらに、野菜や果物に特化した「**ベジフル**250セット分析」や米などの穀類に特化した「**シリアル**250セット分析」を追加し、セットメニューをより充実させました。

セーフティ シリーズ

検査メニュー	検査料金 (税別)	検査対象等
1.セーフティ108項目一斉分析	20,000円	<ul style="list-style-type: none"> ・生鮮野菜・果物を対象 ・国内登録農薬から108項目をセットにした低価格・短納期セット
2.セーフティ210項目一斉分析	45,000円	<ul style="list-style-type: none"> ・生鮮品及び簡単な加工品を対象 ・平成24年度検疫所モニタリング対象項目のうち輸入農産物や国内農産物を対象とした汎用性の高い分析セット
new 3.セーフティ300項目セット分析	60,000円	<ul style="list-style-type: none"> ・生鮮品及び簡単な加工品を対象 ・平成24年度検疫所モニタリング対象項目の50%をカバー ・多項目を低価格、短納期で検査
new 4.セーフティ380項目セット分析	80,000円	<ul style="list-style-type: none"> ・生鮮品及び簡単な加工品を対象 ・平成24年度検疫所モニタリング対象項目の70%をカバー ・LC/MS/MSを駆使した使用頻度の高いメニュー

新メニュー (250項目)

検査メニュー	検査料金 (税別)	検査対象等
1.ベジフル250項目セット分析	50,000円	<ul style="list-style-type: none"> ・野菜・果物に特化した検査項目 ・生鮮野菜・生鮮果物や簡単な加工品の検査におすすめ。 ・平成24年度検疫所モニタリング項目から受注及び検出事例の多い項目を厳選
2.シリアル250項目セット分析	50,000円	<ul style="list-style-type: none"> ・米・豆・穀類に特化した検査項目 ・加工前の米、豆、穀類等や簡単な加工品の検査におすすめ。 ・平成24年度検疫所モニタリング項目から受注及び検出事例の多い項目を厳選

(株) 環境研究センターHPより

多成分一斉分析セット

(株) 環境研究センターHPより

検査メニュー	検査料金 (税別)	検査対象
1. 野菜対象200項目一斉分析	50,000円	生鮮野菜・冷凍野菜・漬物等
2. 果物対象200項目一斉分析	50,000円	生鮮果物・果汁・ドライフルーツ等
3. 穀類対象200項目一斉分析	50,000円	大麦・小麦・そば等
4. 米対象200項目一斉分析	50,000円	玄米・精米・もち米等
5. 豆類対象200項目一斉分析	50,000円	大豆・えんどう・小豆類等
6. 茶対象200項目一斉分析	50,000円	緑茶・ウーロン茶・紅茶等
7. いも類対象200項目一斉分析	50,000円	さつまいも・じゃがいも等
8. 飼料類200項目一斉分析	50,000円	穀物、牧草、家畜用飼料等
9. 作物全般350農薬一斉分析	80,000円	輸入農産物・冷凍野菜・加工食品 ポジティブリスト対策にお勧め
10. 作物全般450農薬セット分析	150,000円	輸入農産物・冷凍野菜・加工食品 ポジティブリスト対策にお勧め (H24年度検疫所モニタリング検査の449農薬含む)

平成23年度4～9月厚労省輸入食品モニタリング検査（残留農薬）

食品群	実施件数	違反件数
畜産食品 牛肉、豚肉、鶏肉、馬肉、その他食鳥肉等	1,005	0
畜産加工食品 ナチュラルチーズ、食肉製品、アイスクリーム、冷凍食品(肉類)等	894	0
水産食品 二枚貝、魚類、甲殻類(エビ、カニ)等	1,363	0
水産加工食品 魚類加工品(切り身、乾燥、すり身等)、 冷凍食品(水産動物類、魚類)、魚介類卵加工品等	2,398	0
農産食品 野菜、果実、麦類、とうもろこし、豆類、落花生、ナッツ類、種実類等	7,192	25
農産加工食品 冷凍食品(野菜加工品)、野菜加工品、果実加工品、香辛料、即席めん類等	4,753	8
その他の食料品 健康食品、スープ類、調味料、菓子類、食用油脂、冷凍食品等	398	0
飲料 ミネラルウォーター類、清涼飲料水、アルコール飲料等	243	0
合計	18,246	33

難しい

- ◆ 一斉分析はすべてをカバーしていない
- ◆ 国ごとにちがう基準
 - 食生活・文化の違い
- ◆ 分析できる試料数には限りがある
 - 流通量膨大⇔設備、技術者
 - コスト
 - 誰が負担するのか
- ◆ 調理済み食品の普及
 - 複雑な成分組成→分析困難
 - 結果に対する評価の考え方

冷凍餃子の分析

Matsuoka et al. J Pestic Sci 36, 486 (2011)

◆ 496農薬の一斉分析

➤ GCMS & LCMS

- 妨害ピークと分離できない：15
- 検出限界が0.01 ppm以上：5 → 分析可能：463
- 揮発性で定量値の再現性がない：13

➤ 回収率

<70%	70-120%	120%<
51	378	34
(29)	(432)	(0)

標準化合物
溶液に餃子
成分を添加
した場合

分析結果

Matsuoka et al. J Pestic Sci 36, 486 (2011)

Table 5. Pesticide residues detected from 11 frozen gyoza dumplings during FY 2008–2009

Pesticide	Detected number ^{a)}	Concentration ($\mu\text{g/g}$)	MRLs of representative ingredients ($\mu\text{g/g}$)					
			Wheat flour ^{b)}	Pork muscle	Shrimp	Cabbage	Chinese chive	Welsh onion
3OH-Carbofuran	1	Tr.	<i>0.01^{c)}</i>	<i>0.05^{c)}</i>	<i>0.01^{c)}</i>	<i>0.5^{c)}</i>	<i>0.5^{c)}</i>	<i>1^{c)}</i>
Carbendazim	7(4)	Tr., 0.01, 0.03, 0.05, 0.11	<i>0.01</i>	0.1	<i>0.01</i>	3	3	3
Chlorpyrifos	4(1)	Tr., 0.01	0.1	<i>0.05</i>	<i>0.01</i>	0.05	0.01	0.2
p,p'-DDE	1	Tr.	<i>0.01^{d)}</i>	<i>1^{d)}</i>	<i>1^{d)}</i>	<i>0.2^{d)}</i>	<i>0.3^{d)}</i>	<i>0.5^{d)}</i>
Endosulfan sulfate	2	Tr.	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}	— ^{e)}
Fenvalerate	1	Tr.	0.2	0.9	<i>0.01</i>	3.0	0.50	0.50
Iprodione	4(3)	Tr., 0.01, 0.04, 0.05	<i>0.01</i>	0.2	<i>0.01</i>	5.0	5.0	5.0
Iprodione met.	1	Tr.						
Isofenphos-methyl	1	Tr.	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>
Malathion	1	Tr.	1.2	2	0.5	2.0	2.0	8.0
Procymidone	2(2)	0.01, 0.10	<i>0.01</i>	0.05	<i>0.01</i>	2	5	5
Pyrimethanil	2(1)	Tr., 0.02	<i>0.01</i>	0.05	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	<i>0.01</i>	2
Triadimefon	1	Tr.	<i>0.01</i>	0.05	<i>0.01</i>	0.1	0.1	0.1
Triadimenol	2(2)	0.02, 0.05	<i>0.01</i>	0.05	<i>0.01</i>	1	0.5	0.2

^{a)} Number in parentheses shows the detected number at $\geq 0.01 \mu\text{g/g}$. ^{b)} except whole grain. ^{c)} MRLs as Carbofuran. ^{d)} MRLs as DDT.

^{e)} Endosulfan sulfate is exempt from regulations in Japan. Tr.: Trace level ($\geq 0.001 \mu\text{g/g}$, but $< 0.010 \mu\text{g/g}$). Italics: Uniform limit. met.: metabolite.

加工食品の残留基準

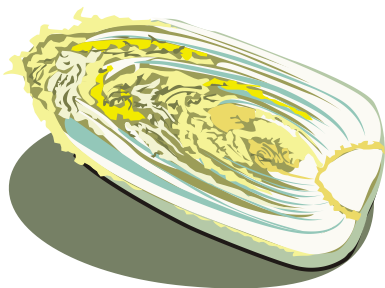
◆ 加工食品自体に

➤ 基準がある場合

- その基準

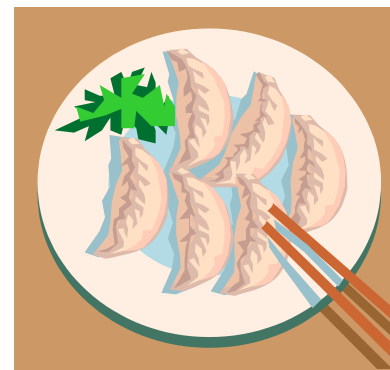
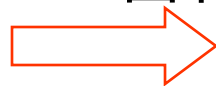
➤ 基準がない場合

- 一律基準（？）
- 原材料で基準がクリアされていればOK



白菜：農薬A 基準 1 ppm

50%含有



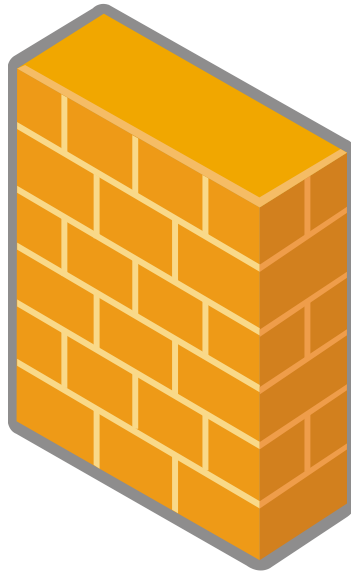
農薬A 0.5 ppm OK

残留農薬と食の安全

安全

あんぜん
ANZEN

safety



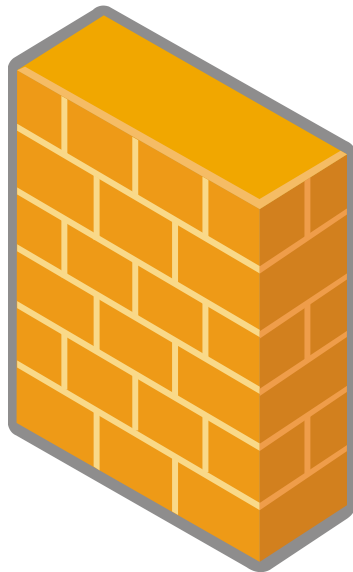
安心

あんしん
ANSHIN

ease of mind
peace of mind

残留農薬と食の安全

安全



安心

リスクの低減
分散

楽観とは、
精神的勇気だ！
(シャクルトン)

謝辞

- ◆ 谷川元一博士（奈良県農業総合センター）
- ◆ 日本農薬学会の皆さん