学会受賞論文

(業績賞・技術)

農作物中の残留農薬濃度に関する変動要因の評価

藤田 眞弘*, 飯島 和昭

一般財団法人残留農薬研究所

(2013年6月10日受理)

Evaluation of factors affecting pesticide residue levels in Japanese raw agricultural commodities

Masahiro FUJITA* and Kazuaki IJIMA

*The Institute of Environmental Toxicology (IET),
4321, Uchimoriya-machi, Joso-shi, Ibaraki 303-0043, Japan*

Keywords: pesticide residue, variability factor, sampling size, raw agricultural commodity.

はじめに

物流技術の進歩に伴い、今日では穀類のみならず、生鮮農作物についても各国間で大量に流通している。その際、農作物の安全管理の指標として重要な役割を担う農薬残留基準値については、各国間での不整合が農作物の貿易上の障害ともなりうるため、国際調和が図られてきている。農薬残留基準値設定の基礎となる、圃場における農作物栽培を含む作物残留試験に関わる各種のガイドラインについても国際調和が図られており¹⁻³⁾、先頃、我が国の作物残留試験についても、試験指針が大幅に改正された⁴⁾。これにより、我が国での主要な農作物に対する作物残留試験については、試験圃場数が従来の2例以上から6例以上に増加する。さらに、従来は可食部のみとされていた農作物の分析対象部位について、可食部に加えて非可食部（仁果類における芯や、メロンにおける果皮等）も別途分析することが推奨されることとなった。これらの試験指針の改訂は、いずれも国際的な食品規格であ

るCodex¹⁾やOECD（経済協力開発機構）テストガイドライン²⁾などの国際標準への調和を意図した変更である。

農作物中の残留農薬濃度は、農作物の種類や栽培方法、栽培環境、農作物の肥大成長、農薬の物理的・化学的特性や分解性、農薬製剤の種類、散布量や使用方法、圃場からの試料採取、分析部位の取り扱いや分析精度など、多様な変動要因の影響を受けることが知られている⁵⁾。しかしながら、この変動要因については、必ずしも十分な科学的知見が集積されている訳ではなく、特に、欧米とは気候や農業慣習の異なる我が国における体系的な作物残留性に関する検討事例は少ないため、各種変動要因間の相対的な影響評価は難しいのが現状である。

近年、JMPR（国際連合食糧農業機関と世界保健機関：FAO/WHOの合同残留農薬専門家会議）、欧州連合及び米国などでは、残留農薬のリスク評価を行う際、一日摂取許容量（ADI、生涯摂取し続けても健康に影響の出ない一日当たりの最大許容量）に加えて、一回（一日）単位の摂取による健康影響を評価するための急性参照用量（ARfD）を設定し、短期摂取量の推定値と比較した健康リスク判定が進められている⁶⁻⁸⁾。我が国でも、2007年12月から2008年1月にかけて、中国産冷凍餃子でメタミドホスに起因する健康被害が発

* 〒303-0043 茨城県常総市内守谷町4321
E-mail: fujita@iet.or.jp
© 日本農薬学会

生し、農薬の短期暴露量評価に対する関心を集めた。農薬の短期暴露量評価では、作物1個体（または個体の一部）を短期間に多量に摂取することを想定するため、作物1個体単位での残留量の変動が重要な情報となる。その変動を推定するための指標として、作物個体ごとの残留量の変動を表す係数VF（個体ごとの残留量の97.5パーセンタイルを平均値で除した値）が用いられており、FAO/WHOにおいてはVF=3が採用されている⁹⁾。作物個体ごとの残留量の変動については、海外での検討事例は相当数が蓄積されており^{10,11)}、それらが前述のFAO/WHOにおけるVFの根拠ともなっている。しかしながら、我が国における検討事例はほとんどなく、各種農作物及び農薬での個別別残留量の変動に関する知見が不足している。

そこで本研究では、リンゴについて圃場間、分析部位、個体間での農薬残留濃度の変動について横断的に調査した。さらに個体間での農薬残留濃度の変動については、リンゴに加えて、キャベツ、ブドウ、ブロッコリー、ピーマンの計5種農作物を対象として調査した。分析対象農薬としたアセタミプリド及びシベルメトリンは、いずれも日本国内のみならず国際的にも広く使用されており、さまざまな作物の害虫防除に利用されている。ネオニコチノイド系殺虫剤のアセタミプリドは比較的極性の農薬例として（水溶解度4250 mg/L, $\log P_{OW}$: 0.80）、一方、合成ピレスロイド系殺虫剤のシベルメトリンは比較的非極性の農薬例として（水溶解度0.004 mg/L, $\log P_{OW}$: 6.6）、本研究における調査対象に選定した¹²⁾。そのほか、核果類の種子重量の取り扱いが農薬の残留値評価に与える影響についても知見を得た。本報告では、分析値の信頼性確保に資する各種の知見について紹介する。

1. リンゴにおける圃場間、分析部位及び個体別の3種変動要因が残留濃度に与える影響¹³⁾

国内8圃場で栽培したリンゴについてシベルメトリンの残留分析を行い、圃場間での残留濃度の変動を比較した。その際、リンゴ果実の可食部、非可食部の分別分析と、それらを区別しない果実全体での分析を行い、分析対象部位による残留濃度の差異に関する知見を得た。さらに、2圃場においてはリンゴ130試料の個体別の残留性を調査した。リンゴ栽培は、作物残留試験ガイドライン⁴⁾に準拠した慣行的な管理を行い、分析試料を調製した。薬剤処理は、アグロスリン水和剤（シベルメトリン6%含有）の1000倍希釈液を、動力噴霧機あるいは背負い式バッテリー噴霧器を用いて10a当たり400～500 Lとなるように7日間隔で3回散布し、最終散布14日後に試料を採取した。

8圃場で採取したリンゴ試料の可食部（花落ち、芯及び果梗の基部を除いた10個体分の均一化試料の分析値）におけるシベルメトリンの平均残留値±標準偏差（SD）は0.28

±0.08 mg/kgであり、それらの最大変動幅は2.3倍（最低～最高値0.18～0.42 mg/kg）であった。また、リンゴ全果実を分析対象とした場合の8圃場間での平均残留値±S.D.は0.28 ±0.08 mg/kgであり、それらの最大変動幅は2.3倍（0.16～0.36 mg/kg）であった。さらに、可食部及び非可食部の部位別分析値から得た各残留値と各部位の重量比に基づき、計算値として求めた全果実の8圃場間での平均残留値±S.D.は0.31 ±0.10 mg/kgであり、それらの最大変動幅は2.3倍（0.20～0.46 mg/kg）であった。

8圃場間での最大変動幅は、分析対象部位を可食部とした場合、全果実とした場合、可食部と非可食部を部位別分析した場合のいずれにおいても2.3倍で、分析部位の違いが与える影響は認められなかった。リンゴの分析部位は、海外では「果実全体」であるが、国内では「花落ち、芯及び果梗の基部を除去したもの（可食部）」と規定されており、同時に非可食部の分別分析が推奨されている。国際的な標準分析部位である「果実全体」と、現行国内評価対象である「可食部」では、残留濃度は異なることも予想されたが、本調査においては、残留値に明確な差異は認められなかった。しかしながら、全体的に非可食部の残留濃度は可食部よりも高い濃度を示していた（最大4.5倍）。その原因としては、散布農薬の果梗基部の窪みでの残留性が高いことが推察された。

岩手及び福島で2圃場で収穫したリンゴ中のシベルメトリンの個別別残留濃度の平均値は、それぞれ0.21及び0.24 mg/kgであり、その平均値と中央値は一致していた。岩手及び福島で個別別の残留濃度は、それぞれ0.04～0.43 mg/kg及び0.04～0.46 mg/kgの範囲であり、両圃場試料ともに最大変動幅は約10倍であった。両圃場試料での個別別残留濃度の分布パターンは近似しており、いずれもおおむね正規分布を示した。そして、岩手及び福島の個別別の残留データから算出したリンゴ中のシベルメトリンのVFは、それぞれ1.76及び1.75で同等であった。

本調査は、1農作物の1農薬における限定的な試験であるため、調査対象作物及び農薬の特性を反映した限定的な知見であるが、その結果においては、圃場内個体間の差が、残留濃度値に関与する最も大きな変動要因であった。個体間の残留濃度の変動と比較して、8圃場間での残留濃度の差や、分析対象部位を可食部とした場合と果実全体とした場合での残留濃度の差は小さかった。圃場内個体間の残留濃度の変動は、一定の試料量及び個体数（本調査では10個）の確保により抑制され、圃場の代表値として妥当な結果が得られることが確認された。

2. 各種農作物における個別別変動の比較^{14,15)}

前章でのリンゴにおける3種変動要因の横断的な比較調査において、最も大きな影響を与えたと判断した個別別残留値の変動について、シベルメトリンよりも極性の高いアセタミ

ブリドを分析対象農薬に加えて、各種農作物における残留性を調査した。ピーマン圃場では、アグロスリン水和剤2000倍希釈液を10a当たり250Lとなるよう7日間隔で2回散布し、最終散布の翌日に試料を採取した。ブロッコリー圃場では、モスピラン水溶剤（アセタミプリド20%含有）の2000倍希釈液を10a当たり250Lとなるように7日間隔で3回散布し、最終散布14日後に試料を採取した。キャベツ圃場では、アグロスリン水和剤とモスピラン水溶剤の1000倍混合希釈液を10a当たり213~292Lとなるように7日間隔で3回散布し、最終散布7日後に試料を採取した。ブドウ園では、アグロスリン水和剤1000倍希釈液を10a当たり300Lとなるように7日間隔で5回散布し、最終散布7日後に試料を採取した。ブドウ園における5回の農薬散布の内、中間時点の3回分については、アグロスリン水和剤とモスピラン水溶剤2000倍混合希釈液とした。従って、ブドウ中のアセタミプリドについては、最終散布14日後の収穫となる。

ピーマン、ブロッコリー及びブドウ中のアセタミプリドまたはシペルメトリンの個体別残留濃度の平均値はおおむね中央値と一致しており、それらの個体別残留濃度の分布パターンはおおむね正規分布を示した。これら3作物での個体別残留濃度の傾向は、前述したリンゴでの調査結果と同様であった。一方、キャベツ中のアセタミプリド及びシペルメトリンの個体別残留濃度の平均値（それぞれ0.129及び0.066 mg/kg）は、それらの中央値（それぞれ0.116及び0.056 mg/kg）よりも高く、いずれも正規分布には従わず低濃度域に偏った残留分布パターンを示した。

5種農作物での個体別残留濃度データから算出したVFを、各農作物の平均個体重量順に整理してFig. 1に示す。本調査において個体別残留値の変動が最も小さかったのはピーマン中のシペルメトリンで、その最大変動幅は4倍（最低~最高値：0.22~0.85 mg/kg）であり、そのVFは1.48であった。逆に、個体別残留値の変動が最も大きかったのはキャベツ中のシペルメトリンで、その最大変動幅は53倍以上（最低~

最高値：<0.005~0.266 mg/kg）であり、そのVFは2.39であった。各種農作物でのVFと平均個体重量との間には、有意な相関性があり（ $R^2=0.758$ ），農作物の重量が大きくなるに従い個体別の残留濃度の変動が大きくなる傾向が認められた。

本調査で得られたVFは、マンゴーならびにレタスにおけるシペルメトリンのVF報告値¹¹⁾ 1.73~2.31や、FAO/IAEA（International Atomic Energy Agency）プロジェクト報告⁹⁾のVF（小粒果実2.82，葉菜類2.14，大型果実2.45，総平均2.47）と比較すると、同等もしくは比較的小きな値であった。この原因は、国内圃場は諸外国と比較して小規模なため農薬製剤が精密に散布されるため、農作物への農薬の付着量が比較的均一となるものと推察された。

混用散布したブドウにおけるアセタミプリドとシペルメトリンの個体別残留値を比較した結果、ブドウにおいては両農薬の残留値間に有意な相関性が認められた（ $R^2=0.8415$ ）。一方、キャベツにおけるアセタミプリドとシペルメトリンの個体別残留値間では相関性が低く、アセタミプリドの残留値に対して、シペルメトリンの残留値がやや高くなる傾向が伺えた。なお、有意な相関性が認められたブドウについては、アセタミプリドとシペルメトリン製剤の散布回数（それぞれ3回及び5回の散布、シペルメトリンの2, 3及び4回目の散布においてアセタミプリドを混用散布）と各剤最終散布から収穫までの日数が異なるが、個体別の残留値に相関関係が認められなかったキャベツにおける両農薬製剤の処理条件は同一であった。

本研究においては、キャベツにおける個体別残留値の変動が比較的大きく、低濃度域に偏った残留分布パターンを示し、アセタミプリドとシペルメトリンでの残留傾向にも違いが認められた。そこで、キャベツにおける特異な残留傾向

Fig. 1. Variability factor (VF, the 97.5th percentile of the residue levels in the sample divided by the average residue levels in the lot) of acetamiprid (a) and cypermethrin (c) in 5 kinds of raw agricultural commodities.

Fig. 2. Distribution of the residue levels of acetamiprid and cypermethrin in cabbage. Portions were divided into three equal portions on weight basis as core side (Core), middle position (Middle) and outer side (Outer) leaves.

の原因究明のため、キャベツ葉球を3つの部位（中心部，中間，外側）に分別した残留量を調査した．その結果，アセタミプリド及びシベルメトリンのいずれにおいても，残留農薬の多くがキャベツ葉球の外側に局在していた（Fig. 2参照）．比較的極性で浸透移行性を有するアセタミプリドについては，キャベツ葉球の中心及び中間部分で，それぞれ8%及び9%相当量の残留が認められたが，比較的非極性なシベルメトリンについては，キャベツ葉球の中心及び中間部分での残留は認められなかった．この調査結果から，キャベツにおいては，結球葉菜類に特有な外葉の取り扱いが，他種作物とは異なる残留濃度の変動要因であることを確認した．なお，本研究においては，リンゴ試料における可食部と非可食部の部位別分析を除き，変動要因となりうる分析試料の縮分操作は行わなかった．

3. 試料量（数）による分析値の変動に関する影響¹⁵⁾

5種農作物での個別別残留データを用いて，試料量（数）が残留濃度に与える影響を試算した．その解析は，各農作物での個別別残留値に乱数を割付け，その乱数に基づき順次，各試料数（ $n=2, 4, 8, 16, 32, 64$ ）における平均残留濃度を母集団と同数となるように試算し，各平均残留濃度の標準偏差パーセント（RSD）を，各解析条件における変動指標とした．当該数値処理は計5回行い，その平均値を算出した．また，各試料数における総試料重量（平均個体試料重量 $\times n$ ）を試料量と仮定して，これとRSDとの相関性を解析した．

経験的に知られているとおり，本解析結果においても試料量が大きくなるに従い残留濃度の変動は明瞭に低減した．なお，本研究に供試した各作物の個体重量はおおむね正規分布に従っており，個別別残留値との間に相関性が無いことを確認した．各種農作物におけるRSD試算値は，試料量が大きくなるにつれて順次低下し，その程度は母集団のVFが最も小さかったピーマン中シベルメトリンが最も小さく，逆に，母集団のVFが最も大きかったキャベツ中シベルメトリンが最も大きかった．そして，解析結果に基づく試料量（ x ）と残留濃度の変動（ y : RSD）との関係は，いずれの試料にお

いても累乗近似曲線で良好な相関性を示した（ $y=a \times x+b$, $R^2>0.86$ ）．

調査対象とする試料量（試料数）をどの程度確保することが望ましいかは，分析目的によるところが大きいが，作物残留試験については各種試験指針において規定されている．農水省ならびにOECDテストガイドラインの作物残留試験における本研究の調査対象農作物に対する試料量をTable 1に示す．そして，前述した試料量とRSDとの関係式を用いて，試料量を重量ベースで1または5kgとした場合と，個体数ベースで5または12個とした場合の計4パターンでの各種農作物における残留値の予測変動をFig. 3に示す．これらの図は，同一試料量とした場合の各種農作物の残留値の変動は，平均個体重量に応じて大きくなることを示す．例えば，平均個体重量が1.33kgと最も大きかったキャベツにおいては，試料量5kgが4個体に満たないため，シベルメトリンでのRSD試算値は32%となり，残留濃度の変動が大きくなる．一方，同一試料数とした場合では，各種農作物での変動が平準化されることがFig. 3から確認できる．例えば，試料数を5及び12個体とした場合のRSD試算値は，それぞれ最大28%（ブドウ中のアセタミプリド）及び15%（キャベツ中のシベルメトリン）であった．ただし，大型農作物の12個体の総試料量は相応の試料量となるため，試料採取，移送，均一化試料の調製などの作業負担が大きくなることに留意する必要がある．例えば，本調査におけるキャベツ12個体の総重量は約16kgとなる．

本解析により，母集団を代表する真値を得るためには，一定量以上の試料量（数）を確保することの重要性が示された．したがって，農薬残留基準値設定の基礎となる作物残留試験において圃場を代表する残留値を求める場合や，ロット単位での残留基準値の判定においては，各種規定に示される試料量を確保することが重要となる．しかしながら，調査目的によっては，試料を十分量確保することが困難場合も多く，そのような場合には本調査データを活用して残留値の変動を推察することも可能である．さらに本研究では，予備試料での確認分析を含めた残留基準値付近での誤判定の確率を

Table 1. Regulatory sampling size and measured sample weight for each testing raw agricultural commodity

	J-MAFF ^{a)}	OECD ^{a)}	Sample weight ^{b)}
Sweet pepper	5 plants, 1 kg	24 plants, 2 kg	31 g
Grape	5 plants, 1 kg	12 bunches, 1 kg	155 g
Apple	5 plants, 2 kg	12 plants, 2 kg	421 g
Broccoli	5 plants, 2 kg	12 plants, 1 kg	523 g
Cabbage	5 plants, 5 kg	12 plants	1330 g

^{a)} The regulatory sampling size for each raw agricultural commodity according to the test guidelines for crop field trials by the Japanese Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries (J-MAFF)⁴⁾ and the Organization for Economic Cooperation and Development (OECD).²⁾ ^{b)} Measured sample weights in this study.

Fig. 3. Estimated uncertainty in pesticide residue levels of acetamiprid (a) and cypermethrin (c) based on the sampling size as various weights (A: 1 kg, B: 5 kg) and commodity unit numbers (C: 5, D: 12).

試算し、試料量確保の重要性を確認した¹⁴⁾。

4. 核果類の種子の重量が農薬の残留値評価に与える影響¹⁶⁾

作物残留性試験用の分析試料として提供されたモモ、ウメ、オウトウ、スモモ、ネクタリンの核果作物について、種子とその他の果実部位別の重量を調査し、可食部での農薬の残留値（種子を含まない）を全果実での農薬の残留値（種子を含む）に換算するための係数（可食部重量／全果の総重量）を算出した。その結果、国内慣行による種子を除いた核果作物の農薬の残留値を、国際標準に従った種子を含む果実全体の農薬の残留値に換算するために乗じる係数は0.88（ウメ）から0.96（スモモ）の範囲であり、オウトウやウメなどの小粒果実類の方が農薬の残留値を全果実換算した場合の影響が大きかった。核果類に代表される硬質の種子を有する果物については、現行国内慣行による農薬の残留値を、国際標準（種子を含む果実全体）に変更した場合には、わずかに低い値となることを既存データ解析により確認した。

おわりに

本研究では、圃場間、分析部位、個体間での農薬残留濃度の変動要因の一端を明らかにした。しかしながら、各種農薬及び農作物における多様な使用条件での農薬の残留性を予測するのは難しいのが現状である。我々は、今後も各種農薬及び農作物での作物残留性を調査し、農薬残留濃度の多様な変動要因を明らかにしたいと考えている。

本研究の知見は、残留農薬の人への健康影響評価の基本である慢性影響に基づくロット単位での農作物中の残留農薬濃度を正確に把握するために有益な知見であるとともに、近

年、整備が進められている急性影響に基づく個体別の農作物中の残留農薬濃度でのリスク評価にも有益である。また本研究成果は、国内のみならず海外での既存残留農薬データと、現行国際標準に沿った最新の残留農薬データ間の整合性を図るために有効な知見である。これらの知見が、農薬残留の適切なリスク評価や、農業現場における農薬の安全使用の推進に活用されることを期待したい。

謝辞

本研究は、農林水産省の「農薬的資材安全性評価情報整備事業」の一環として実施された。当該事業の専門委員からのご助言に感謝します。また、試料の調製にご協力頂いた一般社団法人日本植物防疫協会ならびに圃場の関係者の皆様に感謝します。本研究をご指導頂いた佐藤清博士ならびに小田中芳次博士（現公益財団法人日本植物調節剤研究協会）、本研究の遂行にご協力頂いた一般財団法人残留農薬研究所化学部の皆様に感謝します。

引用文献

- 1) "Submission and Evaluation of Pesticide Residues Data for The Estimation of Maximum Residue Levels in Food and Feed"; FAO Plant Production and Protection Paper 197, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2009).
- 2) "OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509; Crop Field Trial," Organization for Economic Cooperation and Development, Paris (2009).
- 3) O. E. C. D. Maximum Residue Limit Calculator: The Organization for Economic Co-operation and Development, Paris, France (2011), <http://www.oecd.org/document/8/0,3746>,

- en_2649_34383_47259976_1_1_1_1,00.html (accessed May 28, 2011).
- 4) 農林水産省農産園芸局長通知, 12農産8147号, 2000年11月24日付け(最終改定2011年4月1日).
 - 5) Á. Ámbrus, A. Zentai, J. Sali and I. Ficzer: *Accredit. Qual. Assur.* **16**, 3–11 (2011).
 - 6) R. Solecki, L. Davies, V. Dellarco, I. Dewhurst, M. van Raaij and A. Tritscher: *Food Chem. Toxicol.* **43**, 1569–1593 (2005).
 - 7) D. Hamilton, Á. Ámbrus, R. Dieterle, A. Felsot, C. Harris, B. Petersen, K. Racke, S. Wong, R. Gonzalez, K. Tanaka, M. Earl, G. Roberts and R. Bhula: *Pest Manag. Sci.* **60**, 311–339 (2004).
 - 8) “A Review of the Reference Dose and Reference Concentration Processes,” EPA Final Report, Risk Assessment Forum, U.S. Environmental Protection Agency (2002).
 - 9) “Estimation of Variability Factor for the Use for Calculation of Short Term Intake,” Pesticide Residues in Food REPORT 2005, FAO Plant Production and Protection Paper 183: Chapter 2.8, World Health Organization, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2005).
 - 10) “Opinion of the Scientific Panel on Plant Health, Plant Protection Products and their Residues on a Request from Commission Related to the Appropriate Variability Factor(s) to be Used for Acute Dietary Exposure Assessment of Pesticide Residues in Fruit and Vegetables,” *EFSA J.* **177**, 1–61 (2005).
 - 11) Á. Ámbrus: *Pest Manag. Sci.* **62**, 693–714 (2006).
 - 12) C. D. S. Tomlin (eds.): “The Pesticide Manual, Fourteenth Edition,” British Crop Production Council, Hampshire, 2006.
 - 13) 藤田眞弘, 矢島智成, 浜野浩子, 逆井美智子, 飯島和昭, 佐藤清: *農薬誌* **37**, 183–189 (2012).
 - 14) M. Fujita, T. Yajima, K. Iijima and K. Sato: *J. Agric. Food Chem.* **60**, 4457–4464 (2012).
 - 15) M. Fujita, T. Yajima, K. Iijima and K. Sato: *J. Agric. Food Chem.* **60**, 1516–1521 (2012).
 - 16) K. Iijima, T. Yajima, M. Nagata, S. Sugimoto, M. Fujita, K. Sato and Y. Kato: *J. Pestic. Sci.* **36**, 492–494 (2011).

略 歴

藤田眞弘 (ふじた まさひろ)

生年月日: 昭和44年8月23日

最終学歴: 島根大学農学部環境保全学科卒業

職歴: 平成5年4月 財団法人残留農薬研究所入所

平成25年3月現在 同化学部残留第1研究室主任

研究テーマ: 残留農薬

趣味: 地形探勝, 和洋菓子の賞味

飯島和昭 (いいじま かずあき)

生年月日: 昭和41年2月8日

最終学歴: 東京農工大学大学院工学研究科博士後期課程修了

職歴: 昭和63年4月 財団法人残留農薬研究所入所

平成25年3月現在 同化学部残留第1研究室長

研究テーマ: 残留農薬

趣味: テニス