

## 作物残留性の外挿に係る検討（第二報）

斎藤玲奈，石原 悟，岡 美和<sup>†</sup>，藤本明日香，泉澤 努，  
高嶺祥子，工藤喜彦<sup>††</sup>，横山武彦<sup>†††</sup>，池田淳一<sup>†</sup>，亀田 浩

独) 農林水産消費安全技術センター 農薬検査部

<sup>†</sup> 農林水産省 消費・安全局農産安全管理課

<sup>††</sup> 内閣府 食品安全委員会事務局 評価課

<sup>†††</sup> 農林水産省 横浜植物防疫所 調査研究部

なす科果菜類に属するナス，ピーマン，トマト（ミニトマト）を同一圃場にて栽培し，農薬散布後の作物中農薬濃度を経時的に測定した．試料採取時における各作物の平均重量はトマトに対してピーマンは約 1.5 倍，ナスは約 6 倍大きく，作物中農薬濃度は重量が小さい作物で高くなる傾向が見られた．農薬散布後の経過日数に伴う農薬濃度の推移は作物により異なった．農薬散布から試料採取までの期間における重量変化が小さいトマトでは，ピーマンと比較して農薬濃度の減衰が緩やかであった．なす科果菜類において作物のグループ化および作物残留性の外挿を検討する際には，作物（食用部位）の重量および農薬散布から試料採取までの期間における重量変化を考慮する必要性が示唆された．

Keywords : 作物のグループ化，残留農薬，果実の生長過程

### 緒 言

作物残留性試験成績を基に定められる農薬使用基準を遵守することで，作物中に残留する農薬の安全性が担保されている．作物残留性試験成績は，農薬の登録申請時に，作物と農薬の組合せごとに 2 例以上提出することが必要である．今後，作物残留性試験の例数増加（多いもので 3 倍程度）を盛り込んだ農林水産省の関連通知の改正が予定されているため，農薬登録申請者の負担増大が見込まれる．

負担増大により農薬の開発・上市に支障をきたす可能性があるため，農林水産省では試験の例数増加を進める一方，申請者への負担軽減策の検討を進めている<sup>1)</sup>．主な負担軽減策として，農薬登録における作物のグループ化およびグループ内での作物残留性試験成績の外挿がある．農薬登録における作物のグループ化は，喫緊の課題である生産量が少ないマイナー作物に使用可能な農薬の確保に対しても有効な対策である．日本では既に農薬登録において 15 の作物グループが設定されているが，今後さらなる作物グループの設定が求められている．現在，農林水産省では，国際食品規格を定めるコーデックス委員会の分類（Classification of Foods and Animal Feeds<sup>2)</sup>）を踏まえて新たな作物グループの検討を進めている．

本研究では，国際的な動向を踏まえつつ，日本に

適した作物のグループ化や作物残留性の外挿法について基礎的な知見を得ることを目的としている．

平成 20 年度は，欧米等の作物のグループ化に関する文献の調査を行うとともに，食用部位である花蕾の形状が類似しているカリフラワーとブロッコリーにおける農薬の作物残留性を比較した．カリフラワーより花蕾の重量が小さく，生長時の葉の状態が異なるブロッコリーの方が高い農薬濃度を示した<sup>3)</sup>．

平成 21 年度は，試験例数の増加が予定されているメジャー作物に着目し，なす科果菜類に属するナス，ピーマン，トマトにおける農薬の作物残留性を比較した．

### 材料および方法

#### 1. 供試作物および農薬

供試作物はナス（品種：黒福），ピーマン（品種：京なみ），トマト（ミニトマト，品種：サンチェリープレミアム）とした．供試農薬はナス，ピーマン，トマトのいずれにも適用がある，農薬 A（有機リン系殺虫剤），農薬 B（有機塩素系殺虫剤），農薬 C（ピレスロイド系殺虫剤），農薬 D（ピレスロイド系殺虫剤），農薬 E（ネオニコチノイド系殺虫剤）とした．

#### 2. 作物試料の調製

農薬検査部（東京都小平市）圃場内のビニールハウス（ナスおよびピーマン：16 m<sup>2</sup>/処理区，トマト：30 m<sup>2</sup>/処理区）において栽培を行った。

平成21年5月7日にトマトの苗を、同年5月13日にナスおよびピーマンの苗を定植した。トマトは条間90 cm，株間50 cmの1条植え3畝，ナスは条間70 cm，株間60 cmの1条植え2畝，ピーマンは条間70 cm，株間40 cmの1条植え2畝とした。7月17日に無処理区試料を採取した後，同月21日に表1の散布濃度になるように5農薬混合液を調製し，背負式動力噴霧器で作物に散布した。試料採取は，農薬散布1日後，3日後，7日後および14日後に行った。採取する作物試料は食用サイズの果実（トマトは赤く成熟した果実，ピーマンは10 cm程度，ナスは15-20 cm程度の大きさに生長した果実）とし，作物試料の個体重量が採取時により変動しないよう留意した。採取量は，合計重量がナスおよびトマトはそれぞれ2 kg以上，ピーマンは1 kg以上とした。

それぞれ合計重量の測定および個数の確認をした後，へたを除去した。ナスは縦に4分割して対角の2つを取り合わせたものを，ピーマンは縦に2分割した一方を，トマトは分割せず半量を，それぞれフードプロセッサー（SUN製，FP-360A）により磨砕し，分析時まで-30℃にて保存した。

表 1. 農薬製剤の種類および散布条件

農薬	農薬製剤の有効成分濃度および剤型	希釈倍数	散布液量
A	50% 乳剤	2000倍	ナス・ピーマン： 215 l/10a トマト： 380 l/10a
B	10% フロアブル	2000倍	
C	20% 乳剤	3000倍	
D	20% 乳剤	1000倍	
E	20% 水溶剤	2000倍	

散布時に展着剤を使用

### 3. 分析方法

磨砕試料20 gにアセトン100 mlを加えてカップ型ホモジナイザー（SMTcompany製，PH91）で5分間攪拌した後，内容物をGFPろ紙（KIRIYAMA製，Φ60 mm）を用いて吸引ろ過し，残渣をアセトン50 mlで洗浄した。ろ液と洗浄液を合わせてアセトンを留去し，得られた濃縮液を多孔性ケイソウ土カラム（VARIAN製，Chem Elut，20 ml）に負荷した。5分放置後，ヘキサン/酢酸エチル（9:1，v/v）50 mlで農薬A-Dを溶出した（画分I）。次にヘキサン/酢酸エチル（1:1，v/v）100 mlで農薬Eを溶

出した（画分II）。濃縮乾固後，画分Iにはヘキサン5 ml，画分IIにはヘキサン/アセトン（85:15，v/v）5 mlを加え溶解した後，以下の手順でそれぞれ精製した。

画分I：予めヘキサン5 mlで洗浄した連結ミニカラム（上から順にSUPELCO製，Envi-Carb，500 mg/カラム；Waters製，Sep-Pak Plus Florisil，910 mg/カラム）に負荷した。ヘキサン15 mlで連結カラムを洗浄後，ヘキサン/アセトン（95:5，v/v）20 mlで農薬A-Dを溶出した。

画分II：予めアセトンおよびヘキサン各5 mlで順次洗浄した連結ミニカラム（上から順にSUPELCO製，Envi-Carb，250 mg/カラム；Waters製，Sep-Pak Plus Florisil，910 mg/カラム）に負荷した。ヘキサン/アセトン（85:15，v/v）15 mlで連結カラムを洗浄後，ヘキサン/アセトン（6:4，v/v）20 mlで農薬Eを溶出した。

各溶出液を濃縮乾固した後，画分Iはアセトン，画分IIはアセトニトリルで2 mlに定容し，分析試料とした。

画分IはGC-FPD（農薬A，測定条件；表2）およびGC-MS（農薬B-D，測定条件；表3），画分IIはHPLC-PDA（農薬E，測定条件；表4）で定量した。

表 2. GC (FPD) の測定条件

GC	: 6890N (Agilent Technologies製)
カラム	: DB-17 (J&W Scientific製) 内径 0.25 mm 長さ 30 m 膜厚 0.25 μm
温度	: カラム 50°C(2min)→40°C/min→230°C(20min) 注入口 200°C. 検出器 250°C
ガス流量	: キャリヤーガス(He) 1.0 ml/min 水素 150 ml/min, 空気 110 ml/min メークアップガス(He) 59 ml/min
注入方法	: パルスドスプリットレス
注入量	: 1 μl

表 3. GC-MS の測定条件

GC	: 6890N (Agilent Technologies製)
MS	: 5973 (Agilent Technologies製)
カラム	: DB-5 (J&W Scientific製) 内径 0.25 mm 長さ 30 m 膜厚 0.25 μm
温度	: カラム 50°C(2min)→40°C/min→180°C(1min) →5°C/min→300°C(20min) 注入口 250°C. イオン源温度 230°C
ガス流量	: キャリヤーガス(He) 1.0 ml/min
注入方法	: パルスドスプリットレス
注入量	: 2 μl

表 4. HPLC (PDA) の測定条件

HPLC	: LC-20A (SHIMADZU製)
PDA	: SPD-M20A (SHIMADZU製)
カラム	: CAPCELLPAK C18 UG120 (SHISEIDO製) 内径 4.6 mm 長さ 250 mm 粒子径 5 μm
移動相	: 蒸留水/アセトニトリル (8:2, v/v)
流速	: 1 ml/min
カラム温度	: 40°C
注入量	: 10 μl
測定波長	: 246 nm

#### 4. 添加回収試験

添加回収試験は異なる濃度レベル (低濃度 ; 0.02 -0.05 mg/kg, 高濃度 ; 0.5 mg/kg)で行った。以下にそれぞれの手順を示した。

低濃度添加回収試験 : 無処理区の磨砕試料 20 g に標準品のアセトニトリル溶液を添加して農薬 A は 0.02 mg/kg, 農薬 B-E は 0.05 mg/kg となるように調製し, 上記「3. 分析方法」の全操作を行った。定量限界は, 農薬 A は 0.02 mg/kg, 農薬 B-E は 0.05 mg/kg とした。回収率は, ナスの農薬 C, D (回収率 ; 63.3%, 58.4%) を除いて, 69.9-106.1%, 変動係数 1.4-18.3%であった。

高濃度回収試験 : 無処理区の磨砕試料 20 g に標準品のアセトニトリル溶液を添加して農薬 A-E が 0.5 mg/kg となるように調製し, 上記「3. 分析方法」の全操作を行った。農薬 A, B, E の回収率は 74.8 -103.3%, 変動係数は 1.6-10.2%で, 農薬 C, D の回収率は 44.6-61.1%であった。農薬 C, D の回収率が低かったため, 農薬 C, D の作物中濃度は参考値とした。

### 結果および考察

#### 1. 作物試料

採取した作物試料の平均重量および個数を表 5 に示した。作物試料は食用サイズの果実 (トマトは赤く成熟した果実, ピーマンは 10 cm 程度, ナスは 15-20 cm 程度の大きさに生長した果実) を採取し, 作物試料の個体重量が採取時により変動しないよう留意した。一個体の重量はトマトが最も小さく, 平均重量で比較するとトマトに対してピーマンは約 1.5 倍, ナスは約 6 倍重量が大きかった (表 5)。

各作物における開花後日数と果実重量の関係を図 1-3<sup>4, 5)</sup>に示した。通常, ナスは開花から 15-20 日後, ピーマンは 15-25 日後の未成熟果実, トマトは 50-60 日後の成熟果実が収穫される<sup>4, 5)</sup>。収穫期における果実重量の変化を比較すると, トマトは

ナスおよびピーマンより果実重量の変化が小さいことがわかる。本研究でも, 試料採取期間における果実重量の変化は, トマトで小さく, ナスおよびピーマンでは大きく変化することが考えられた。収穫期に果実重量の変化が大きい作物では, 農薬散布から試料採取までの期間の長さに伴い, 農薬散布時と試料採取時で果実重量が大きく異なることが考えられた。

表 5. 採取作物試料の平均重量 (g/個) および採取個数 (個)

	ナス		ピーマン		トマト	
	重量	個数	重量	個数	重量	個数
無処理区	116	23	34	44	18	162
1日後	109	22	32	55	18	142
3日後	115	24	32	49	18	145
7日後	122	23	35	49	19	169
14日後	128	22	33	50	17	159

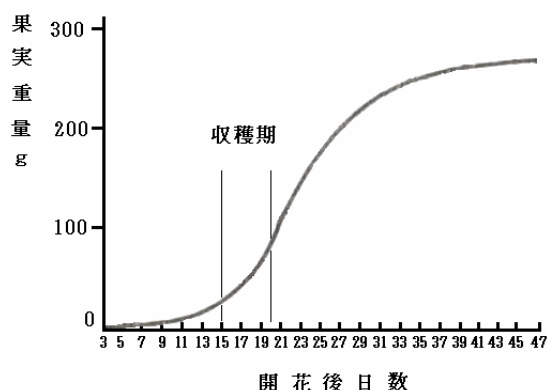


図 1. ナスにおける果実の生長過程, 出典:農業技術大系 野菜編 5 (1974)に加筆修正

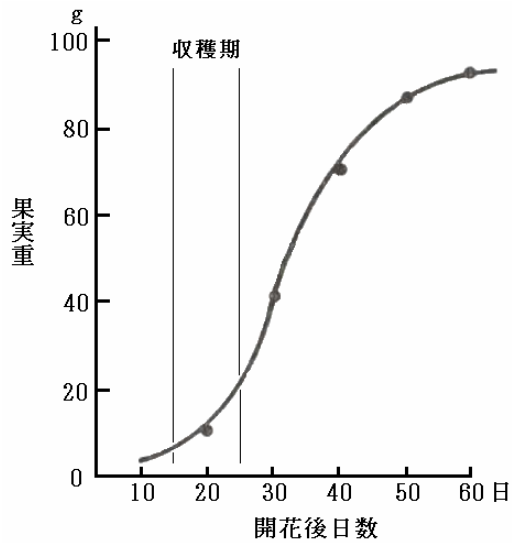


図 2. ピーマンにおける果実の生長過程, 出典:農業技術大系 野菜編 5 (1974) に加筆修正

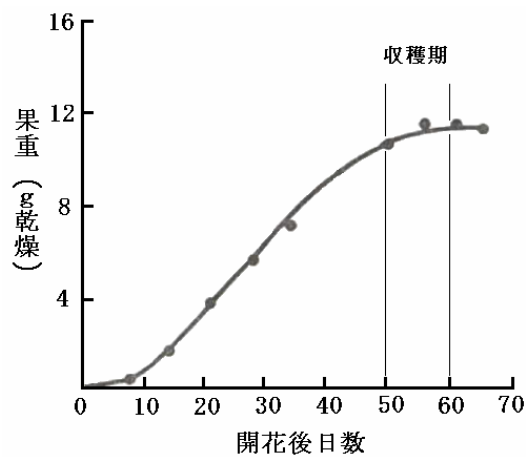


図 3. トマトにおける果実の生長過程, 出典:農業技術大系 野菜編 2 (1973) に加筆修正

## 2. 作物中の農薬濃度

作物中の農薬濃度を表 6 に示した. 果実重量が小さい作物で農薬濃度が高くなる傾向が見られた. ナスではすべての農薬で濃度が低かった. 主な要因としてナスの重量がピーマンおよびトマトと比較して大きいことが考えられた.

以下に農薬A, B, Eの作物中における濃度推移について考察する. 農薬Aは, トマトにおいて散布1日後に 0.95 mg/kg検出されたが, 14日後に 0.04 mg/kgとなり, 農薬散布後の経過日数に伴い速やかに減衰した (図 4). トマトにおいて農薬散布後

の濃度が高くなった要因として, 散布濃度が他の農薬B, Eと比較して高いことが考えられた (表 1). 他の農薬B, Eと比較して農薬濃度が速やかに減衰した要因として, 農薬Aは植物体組織中で分解されやすい<sup>6)</sup>ことが考えられた.

農薬 B, E は, 農薬散布後の経過日数に伴う濃度推移が作物により異なり, ピーマンと比較してトマトでは減衰が緩やかであった (図 5, 6). トマトでは農薬散布から試料採取までの期間における果実重量の変化が小さいため, 果実重量の増加に伴う農薬の希釈が少ないことが考えられた.

以上の結果から, なす科果菜類に属するナス, ピーマン, トマトでは, 食用部位である果実の重量および農薬散布から試料採取までの期間における重量変化が作物中の農薬濃度および濃度推移に影響を及ぼす要因となることが考えられた. したがって, 作物のグループ化および作物残留性の外挿を検討する際には, 作物 (食用部位) の重量および農薬散布から試料採取までの期間における重量変化を考慮する必要性が示唆された.

表 6. ナス, ピーマン, トマトの農薬濃度 (mg/kg)

		農薬A	農薬B	農薬C*	農薬D*	農薬E	
ナス	無処理区	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	1日後	<0.02	0.10	0.07	0.16	0.12
		3日後	<0.02	0.10	0.08	0.18	0.14
		7日後	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	0.05
		14日後	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ピーマン	無処理区	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	1日後	0.02	0.24	0.20	0.45	0.46
		3日後	<0.02	0.29	0.20	0.47	0.52
		7日後	<0.02	0.20	0.12	0.27	0.28
		14日後	<0.02	<0.05	<0.05	0.06	<0.05
トマト	無処理区	<0.02	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	
	処理区	1日後	0.95	0.24	0.16	0.39	0.42
		3日後	0.46	0.22	0.16	0.40	0.39
		7日後	0.10	0.24	0.24	0.64	0.34
		14日後	0.04	0.18	0.10	0.30	0.33

\*農薬C, Dは低回収率のため参考値とした

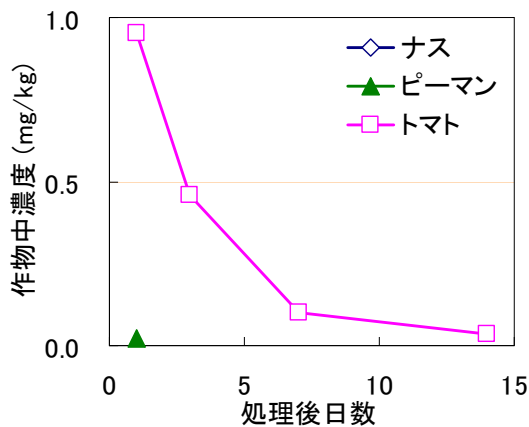


図 4. 農薬Aの作物中濃度

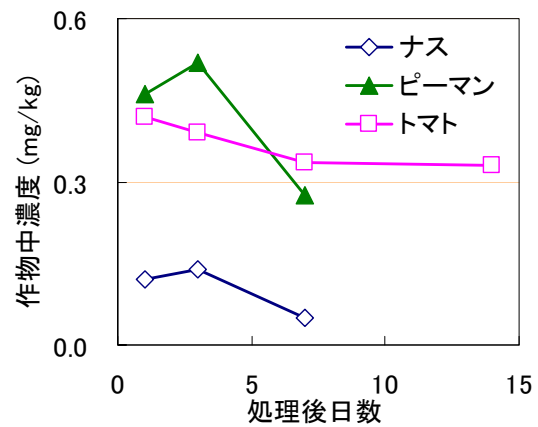


図 6. 農薬 E の作物中濃度

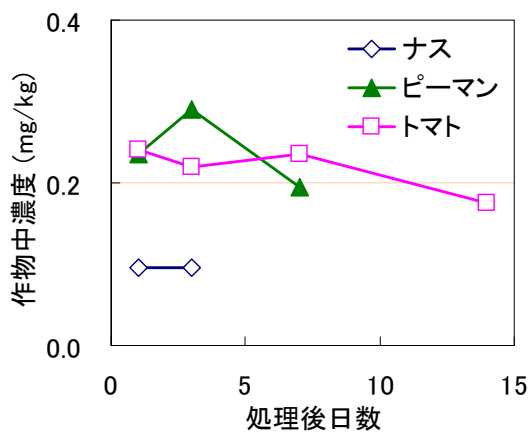


図 5. 農薬Bの作物中濃度

## 引用文献

- 1) 農林水産省：我が国における農薬登録制度上の課題と対応指針 19-20 (2009)
- 2) [http://www.codexalimentarius.net/web/standard\\_list.do?lang=en](http://www.codexalimentarius.net/web/standard_list.do?lang=en)/2011年1月14日閲覧
- 3) 斎藤玲奈, 池長 宙, 伊藤和男, 岡 美和, 柳澤芳江, 星野敏彦, 泉澤 努, 横山武彦, 池田淳一, 亀田 浩：農薬調査研究報告 1, 19-23 (2009)
- 4) 農業技術大系 野菜編 5 ナス ピーマン シシトウ トウガラシ カボチャ, 社団法人 農山漁村文化協会, ナス 基101-127, ピーマン 基51-78 (1974)
- 5) 農業技術大系 野菜編 2 トマト, 社団法人 農山漁村文化協会, 基 95-152 の 9 (1973)
- 6) 農薬ハンドブック 2005 年度版, 社団法人 日本植物防疫協会