

令和2年度秋田県保健環境業務研究発表会抄録

令和2年度残留農薬検査におけるトマト検体からの
メタミドホスの検出について

松渕亜希子 古井真理子 藤井愛実 佐藤徹也 今野禄朗* 小林 満*

1. はじめに

当センターでは、食品衛生法に基づいて毎年度定められる秋田県食品衛生監視指導計画に則り、県の各保健所が収去した県内流通食品（主に野菜・果実）について、残留農薬検査を行っている。

令和2年7月に県内産トマトの検査を行ったところ、北秋田保健所から搬入された検体において、無登録農薬^{*1}のメタミドホス^{*2}が、基準値^{*3}と同値で検出された。この検体からは、メタミドホスの前駆物質であり、登録農薬^{*4}のアセフェート^{*5}も検出されたため、当該メタミドホスは、作物体中でアセフェートが代謝された結果、生じたものであると考えられた。

基準値超過違反のおそれがあることから、確認のため再検査を行った結果、再度メタミドホスが検出され、初めの検査と同水準であった。最終的には、収去から検査までの各過程における誤差等を考慮して、基準値と同値とし“基準値を超えてはいない”と判断した。

残留農薬の基準値超過に至る原因としては、生産者の農薬の誤使用やドリフトが大半を占めるが、このように農薬の代謝物が要因となるのは非常に特殊であり、今回、この事例をまとめたので報告する。

2. 対象と方法

2.1 検査対象

トマト 7 検体

産 地：秋田県

検体量：約 2 kg

※ 7 保健所（大館，北秋田，能代，中央，本荘，大仙，横手）が 1 検体ずつ収去。

2.2 検査試料の調製

当センターの標準作業書に従って調製した。搬入された検体 2 kg のうち、1 kg を無作為に取

り出して検査用とし、残りの 1 kg を予備用に有姿で冷蔵保存した。検査用 1 kg の各個体のヘタを除いて縦切りに 4 分割し、一方の対角の 2 個をペースト状になるまで粉碎し、もう一方の対角の 2 個を冷凍保存した。ペースト状のものを A，冷凍保存したものを B，予備用の 1 kg を C とし、A から 10 g を量り採り、前処理用の試料とした（図 1）。

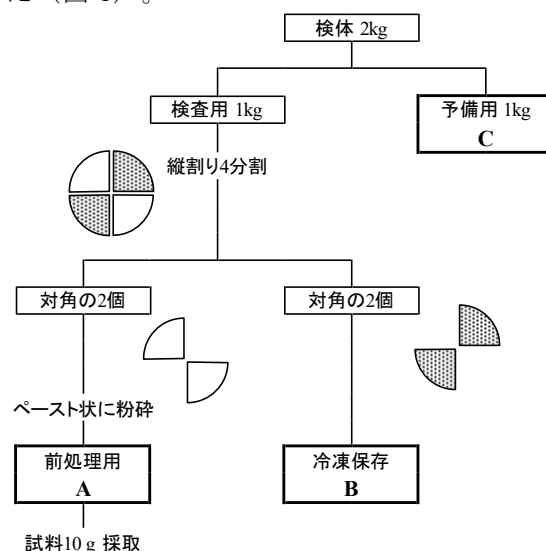


図1 検査試料の調製

2.3 前処理および測定

当センターの標準作業書に従って実施した。試料に有機溶媒と塩類を加えて抽出と塩析を行い、残留農薬が溶解した抽出液を得た。抽出液の一部を固相カラムで精製したものを調製して試験溶液とし、質量分析計（GC-MS/MS^{*6}，LC-MS/MS^{*7}）を用いて測定した（図2）。GC-MS/MS で 275 項目，LC-MS/MS で 147 項目を測定し、全ての項目で定量下限値を 0.01 ppm，検出下限値を 0.005 ppm とした。また，妥当性評価試験を行い，適合した項目について報告することとし，報告下限値を 0.01 ppm とした。なお，メタミドホス，アセフェートは LC-MS/MS で測定した。

*北秋田振興局福祉環境部（北秋田保健所）

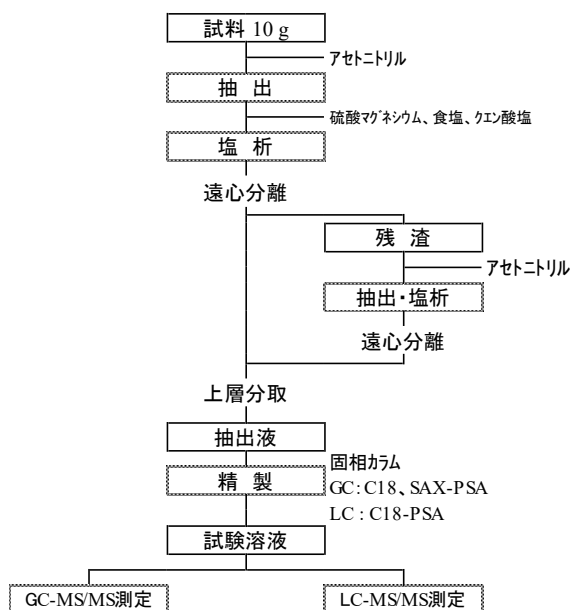


図2 前処理フロー

3. 結果

LC-MS/MSで測定したデータを解析した結果、北秋田保健所の検体において、無登録農薬であるメタミドホスが0.022 ppm検出された。厚生労働省通知※8に準じて端数処理を行ったところ、メタミドホスの基準値0.02 ppmと同値の0.02 ppmとなり、基準値を超える可能性が懸念された。この検体からは、アセフェートが0.009 ppm検出されたことから、当該のメタミドホスは、トマトに使用が認められているアセフェー

トが作物体中で代謝され生じたものと考えられた（図3）。

“検査に見落としがなかったか”，“偶発的な事象か”を確認するため、最初に検査に用いた試料Aに加え、冷凍保存した試料B、予備用の試料Cの3試料（各n=2）について再検査を実施した。その結果、メタミドホスがA：0.026 ppm，B：0.034 ppm，C：0.013 ppm（平均0.024 ppm，相対標準偏差RSD% 39.8%）検出された。アセフェートについてもA：0.012 ppm，B：0.026 ppm，C：0.010 ppm（平均0.016 ppm，RSD% 47.6%）と3試料から検出された。

再検査の結果から、メタミドホスの残留は確実であると考えられたが、A～Cの検査値のばらつきが大きいこと、収去から検査までの各過程における誤差（サンプリング誤差，測定誤差）等を総合的に勘案し、最終的に“基準値を超えてはいない”と結論した。

生活衛生課及び保健所へは、標準作業書に従って最初の検査で出した値を採用し、メタミドホスについて、基準値と同値の0.02 ppmと報告した。また、基準値超過に係る際どい件であるため、同値とした経緯について詳しく説明した。

他の6検体については、いくつか農薬が検出された検体があったが、基準値を超えるものはなかった。

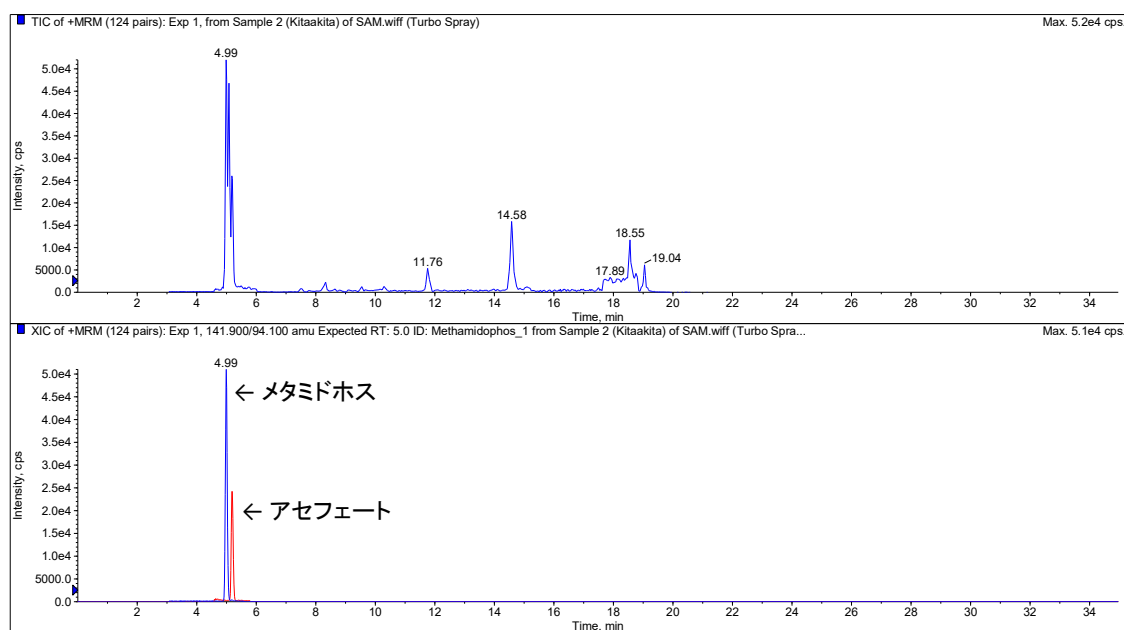


図3 北秋田検体のLC-MS/MSによるクロマトグラム

（上：トータルイオンクロマトグラム 下：メタミドホス、アセフェートを選択したもの）

4. 本事例に関する一考察

メタミドホスは、農薬取締法による登録はされておらず、日本国内での使用が禁止されている。しかし、登録農薬アセフェートの一部が作物中で代謝されて生じること、外国によっては使用が認められていることから、今回のトマトを含め基準値が設定されている食品がある。基準値が設定されていない食品において、メタミドホスの残留があった場合は、対象外の農薬が使用された可能性があるということになり、一律基準 0.01 ppm が適用される。

これまで、残留農薬の基準値は、一生涯にわたってその農薬を摂取しても悪影響が生じないかどうかという評価（長期暴露評価）に基づき設定されてきたが、平成 26 年から、比較的高濃度の農薬が残留する作物を一度に多量に摂取した場合の評価（短期暴露評価）についても追加された。

新たに登録される農薬については、長期および短期暴露評価の双方の結果から基準値が定められるが、既に登録されている農薬については、アセフェート、メタミドホス等の優先度の高いものから短期暴露評価が行われ、基準値が見直されることとなった。

短期暴露評価の結果次第では、一部の農薬で、従来の使用方法では基準値を超過してしまう可能性が出てきたため、農林水産省では、農薬メーカーが自主的に短期暴露評価を推定し、登録を受けている農薬の使用方法を変更する必要がある場合には、基準値の見直しを待たずに、十分な時間的猶予をもって変更の申請を行うよう要請している^{※9}。

この要請を受け、平成 26 年には、アセフェート含有製品を製造・販売している各メーカーが、基準値のある程度の引き下げを想定し、使用方法の変更を申請している。使用方法の主な変更点としては、当該農薬の適用作物（トマト、だいこん、キャベツ等）への使用回数の削減と使用時期の前倒しが挙げられる^{※10}。また、この変更については、秋田県を含む各都道府県において、農薬使用者である生産者に対し周知徹底されている^{※9, 11}。

各農薬メーカーの取り組みから少々遅れて平成 30 年に、厚生労働省通知^{※12} が出され、トマトについては、アセフェートの基準値が 5.0 ppm

から 0.03 ppm に、メタミドホスの基準値が 2.0 ppm から 0.02 ppm に改正され、およそ従前の 100 分の 1 以下となり、大変厳しい規制となった。

上記を踏まえて、今回、メタミドホスが基準値の水準で検出された原因として、次の 3 点のいずれかが推察された。

○ 実際にアセフェートが使用されていると仮定した場合

① 変更された使用方法に対応せず、従来の方法で使用したため、アセフェートの使用総量が多くなり、結果的に基準値の水準でメタミドホスが生じた。

② 使用方法是遵守されていたが、その時点でのトマトの生育環境によって、アセフェートの代謝が進み、基準値の水準でメタミドホスが生じた。

○ アセフェートが使用されていなかった場合

③ トマトの生産場所の周辺で栽培されている作物にアセフェートが使用され、それがトマトに飛散し、後にメタミドホスに変化した（いわゆる「ドリフト」）。

後日、北秋田保健所の担当者が、生産者へ聞き取りや栽培履歴の確認を行ったところ、アセフェート含有製品を使用していたが、使用方法是適正であり問題無いとのことだった。したがって、②の「使用方法是遵守されていたが、その時点でのトマトの生育環境によって、アセフェートの代謝が進み、基準値の水準でメタミドホスが生じた」が、原因として最も有力であると考えられた。

作物中の農薬の残留や代謝物の生成は、種々の生産条件（品種、気候、栽培条件等）によって、ある幅を持って変動する。基準値は、この変動の幅に重ならないよう余裕を持たせて設定されている。アセフェート由来のメタミドホスについても、各データを元にした試算から、農薬の適正使用を前提にして、余裕を持たせて設定されたと思われる。

しかし、今回の一件では、個別の生産条件になると、メタミドホスの消長が基準値内で収まらない場合もあることが示唆された。また、新基準値が旧基準値に比べて 100 分の 1 以下と相当低くなり、農薬の消長に関する許容幅が相対

的に狭まっていることも関係していると考えられる。

残留農薬の基準値超過に至る主な原因として使用方法を守らず不適切に使用した、散布器具の洗浄不足で前回散布した農薬が混合してしまった等の生産者のミス、散布された農薬が周辺の対象外の作物に飛散してしまう現象「ドリフト」等がある。今回のように使用可能な農薬の代謝物が意図せずに基準値超過のリスクを伴うことは、非常に特殊なケースである。

今後、このような事例が散見されるようになれば、生産者にとって大きな損失につながることから、防除体系の見直しや基準値の再評価等、抜本的な解決策が必要になると思われる。

- ※1 無登録農薬とは農薬取締法に基づき、農林水産大臣による登録を受けていない農薬のこと。日本では製造・販売・使用が禁じられる。
- ※2 殺虫剤。ダニ、ウンカ、アブラムシ等広く害虫に効果があるが、毒性が非常に高いため、日本では登録されておらず、使用できない。海外では使用可能な国もある。平成19年12月から20年1月にかけて、千葉県及び兵庫県の3家族10人において、中国製冷凍ギョーザが原因とされる健康被害が発生した。その原因食品から検出されたのが、このメタミドホスである。当時、本件は社会的な大事件となり“メタミドホス”も一般に広く知られることとなった。
- ※3 食品衛生法第7条に基づく食品の規格基準のひとつ。食品への残留が許される農薬の最大限量。この限量を超えた農薬を含む食品は、食品衛生法違反に該当し、流通・販売等が禁止される。

- ※4 登録農薬とは農薬取締法に基づき、農林水産大臣による登録を受けた農薬のこと。
- ※5 殺虫剤。ヨトウムシ、アオムシ、アブラムシ等に優れた効果を示す。日本では登録されており、世界でも広く使用されている。一部が植物体中で代謝され、メタミドホスが生じる。「オルトラン」や「ジェイエース」等の商品名で発売されている。
- ※6 ガスクロマトグラフタンデム型質量分析計の英語表記 Gas chromatography tandemmass spectrometer の略語。
- ※7 液体クロマトグラフタンデム型質量分析計の英語表記 Liquid chromatography tandemmass spectrometer の略語。
- ※8 厚生労働省通知「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）『分析値を求める際には、基準値より1桁多く求め、その多く求めた1桁について四捨五入するものとする』
- ※9 農林水産省通知「短期暴露評価により変更される農薬の使用法の周知等について」（平成26年9月10日付け26消安第2882号、改正平成26年11月5日）
- ※10 農林水産省事務連絡「短期暴露評価により変更される農薬の使用法の変更について（有効成分アセフェート）」（平成26年9月11日）
- ※11 <https://www.pref.akita.lg.jp/pages/archive/9192> 美の国あきたネット「短期暴露評価により変更される農薬の使用法について」〔accessed January 12, 2021〕。
- ※12 厚生労働省通知「食品、添加物等の規格基準の一部を改正する件及び食品衛生法第11条第3項の規定により人の健康を損なうおそれのないことが明らかなものであるものとして厚生労働大臣が定める物質の一部を改正する件について」（平成30年10月18日付け生食発1018号第1号）。