

ポジティブリスト制度への対応

－ 塩に関する調査対象項目の選定について －

野 田 寧

Correspondence of the Positive List System for Agricultural Residues - Selection Result of Agricultural Chemicals in Edible Salt -

1. 目的

2006年に施行された、食品衛生法「残留農薬等に関するポジティブリスト制度」は、全ての食品における、全ての農薬等（農薬、動物用医薬品、飼料添加物）の残留を規制する法律である。塩は、その製造工程において農薬等を使用しないが、食品として農薬等の汚染がないことを証明し、安全性を確認する必要がある。当所ではポジティブリスト制度施行に合わせ、2005年度より塩の製造に関係する可能性がある農薬等の選定¹⁾、その分析法開発²⁾、製品調査³⁾を実施した。

一方、ポジティブリスト制度の施行から8年が経過し、農薬等の使用に、自主的な制限がかかり、使用実態は変化した。さらに、個々の農薬等に関する毒性や分解性などの科学的なデータも追加、更新が行われている。これらの状況を踏まえ、塩におけるポジティブリスト制度への対応を見直すために、調査対象項目を選定したので報告する。

2. 選定方法

前回の選定¹⁾では、「塩の原料である海水に関する農薬等」

（以下、海水農薬）と、「塩を多く使用する加工食品の主要材料で設定されている農薬等」（以下、加工食品農薬）に対する調査対象項目を選定した。

海水は、塩の原料であるため、海水農薬については、今後も注視する必要があるため、選定対象とした。一方、加工食品農薬は、加工食品で検出された農薬等が塩由来ではないことを証明する目的で選定していた。しかし、ポジティブリスト制度施行により、全ての食材が検査されることになり、加工食品については、他の食材からの混入を注視する必要はなくなったため、加工食品農薬を対象とした選定は実施しなかった。

一方、製塩、流通、各プロセスにおける外部からのドリフトによる混入の可能性は否定できない。このため、周辺環境からのドリフトを想定し、混入する可能性のある農薬（以下、ドリフト農薬）を検討することとした。

選定にあたっては、全農薬を対象とした。

また、新たに、倉庫等で建屋自体の消毒等で使用される農薬等と医薬部外品を追加選定した。選定方法の概念図を、前回の選定時と比較してFig. 1に示す。以後の選定に際しては、2013年9月時点で得られる最新の情報・データを用いた。

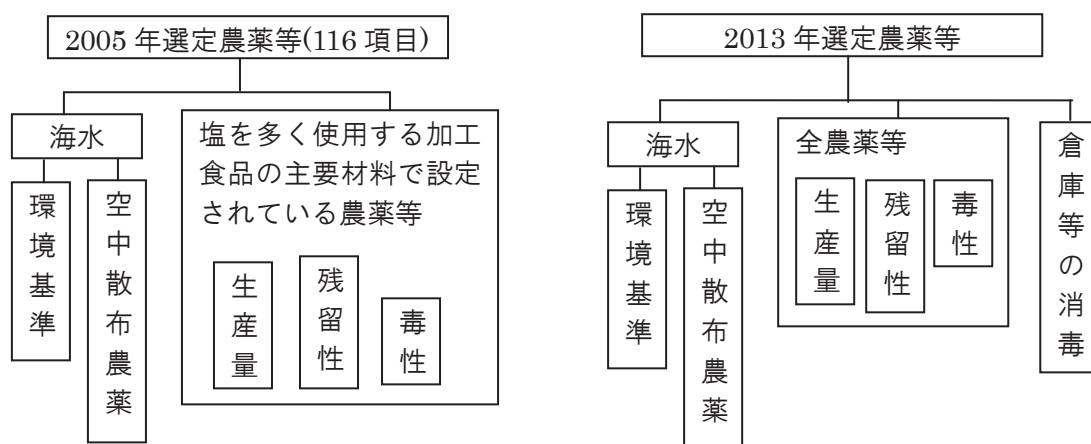


Fig. 1 選定方法概念図の比較

3. 海水農薬の選定

海水に関する農薬等については、前回の選定と同様に環境基本法水質汚濁に係る環境基準⁴⁾（以下、環境基準）、公共用水域等における農薬の水質評価指針⁵⁾（以下、空中散布農薬指針）に着目して選定した。

環境基準では、人の健康の保護に関する環境基準として、農薬3項目に基準値を設定している（Table 1）。さらに、「人の健康の保護に関連する物質ではあるが、公共用水域等における検出状況等からみて、直ちに環境基準とせず、引き続き知見の集積に努めるべきものとして定められた要監視項目」として、農薬12項目（Table 2）を設定している。

Table 1 環境基本法環境基準

環境基準項目	基準値
チウラム	0.006 mg/L 以下
シマジン	0.003 mg/L 以下
チオベンカルブ	0.02 mg/L 以下

Table 2 環境基準要監視項目

要監視項目	指針値 (mg/L)
イソキサチオン	0.008
ダイアジノン	0.005
フェニトロチオン (MEP)	0.003
イソプロチオラン	0.04
オキシ銅 (有機銅)	0.04
クロロクロニル (TPN)	0.05
プロピザミド	0.008
E P N	0.006
ジクロルボス (DDVP)	0.008
フェノブカルブ (BPMC)	0.03
イプロベンホス (IBP)	0.008
クロルニトロフェン (CNP)	—

環境基準自体は見直し、変更⁶⁾されているが、農薬に関する項目については、変更がなかった。要監視項目であるCNPは農薬登録が1996年に失効しており、混入する可能性は少ないと考えられ、今回の選定からは除外することも検討したが、水道原水の調査⁷⁾において、未だに検出事例があるため、前回と同様に環境基準3項目、要監視項目12項目を選定した。

空中散布農薬に関しては、「農薬による水質汚濁の防止対策の一環として、空中散布農薬等一時に広範囲に使用されるもので公共用水域等での水質汚濁に関する基準値等が定められていないものについて、公共用水域等で検出された場合の安全性の目安となる指針値を設定する必要がある等の指摘」として指針が設定されている。この指針については、改定等が行われていなかったため、Table 3に示す27項目を前回と同様に選定した。

Table 3 空中散布農薬指針

農薬名	評価指針値 (mg/L)	農薬名	評価指針値 (mg/L)
イプロジオン	0.3 以下	ブタミホス	0.004 以下
イミダクロプリド	0.2 以下	ブプロフェジン	0.01 以下
エトフェンプロックス	0.08 以下	プレチラクロール	0.04 以下
エスプロカルブ	0.01 以下	プロベナゾール	0.05 以下
エディフェンホス (EDDP)	0.006 以下	プロモブチド	0.04 以下
カルバリル (NAC)	0.05 以下	フルトラニル	0.2 以下
クロルピリホス	0.03 以下	ペンシクロン	0.04 以下
ジクロフェンチオン (ECP)	0.006 以下	ベンスリド (SAP)	0.1 以下
シメトリン	0.06 以下	ペンディメタリン	0.1 以下
トルクロホスメチル	0.2 以下	マラチオン (マラソン)	0.01 以下
トリクロルホン	0.03 以下	メフェナセツト	0.009 以下
トリシクラゾール	0.1 以下	メプロニル	0.1 以下
ピリダフェンチオン	0.002 以下	モリネート	0.005 以下
フサライド	0.1 以下		

4. ドリフト農薬

4.1 選定方法の検討

全ての農薬等の中からドリフト農薬を選定する方法(水準)を検討した。前回の加工食品農薬の選定においては、毒性、全国出荷量、各種基準、検出事例から一定の水準を定めて選定した¹⁾。一方、前回の選定時には、参考となる選定方法はなかったが、ポジティブリスト制度施行により、いくつかの機関で調査対象項目の選定方法が公表されるようになったため、まず、これらを調査した。

都道府県の保健所は、農作物、畜水産物に対する残留農薬等の検査のため、調査対象項目を地域ごとに独自に選定している（Table 4）。京都府、山口県、山梨県では、選定方法が明示されていたが、他の都道府県では、各地域における「使用状況を勘案して選定」とされており、具体的な選定方法は公表されていなかった。

Table 4 都道府県保健所等での残留農薬検査における調査対象項目選定方法

都道府県	選定方法	文献
京都府	使用履歴、検出事例、出荷量	8)
山口県	使用頻度、諸外国で残留基準が設定、残留性が高い	9)
山梨県	使用履歴	10)
その他	使用状況等を勘案	

また、農薬に関する国内の規格基準として、ゴルフ場使用農薬の暫定指導指針¹¹⁾がある。この指針における調査対象項目の選定についても、「全国的に見て主要なもの」として、全国ゴルフ場での使用状況を踏まえて設定されている。

一方、水道水は、塩と同様にその製造において、農薬を使用しない。水道法における調査対象項目選定¹²⁾においては、毒性、全国出荷量、水質基準（水道法、ゴルフ場農薬、農薬取締法登録保留基準）、過去の検出事例¹³⁾、新規で今後使用実績が大きくなると想定される農薬、海外（US、EU、WHO）の水道水の基準値を参考としている。この選定方法は、2005年に策定した選定方法¹⁾と同様である。

これらを参考とし、ドリフト農薬の選定においても、前回と同様の選定方法で問題がないと判断し、毒性、出荷量、検出事例により、以下の選定を実施した。

4.2 ドリフト農薬の選定

4.2.1 生産量による選定

年間生産量が多い農薬等は、使用量も多いと予想されるため、ドリフトによる混入の可能性が高くなると思われる。

生産量が多い農薬等として、年間生産量1000 t以上を選定水準と仮定し、国内生産量と輸入数量の合計が1000 t以上の農薬等をTable 5¹⁴⁾に示す。

平成23年度の農薬原体全体の国内生産量は233000 t、輸入数量は42000 tである。年間生産量1000 t以上の農薬等の合計は37982 tであり、全体の14%を占めており、生産量が多い農薬等の水準として適当であると思われた。

Table 5 農薬原体の生産量¹⁴⁾

農薬等原体名	国内生産量 (t)	輸入数量 (t)	合計 (総量, t)
1,3-ジクロロプロペン (D-D)	8807.9	4447.9	13255.8
イソプロチオラン	1256.5	-	1256.5
カルタップ、チオシクロラム及びベンシルタップ	-	1179.5	1179.5
ジチオカルバメート類	353.3	1343.8	1697.1
セトキシジム	1019.1	-	1019.1
ダゾメット、メタム及びメチルイソチオシアネート	-	3777.0	3777.0
チオファネートメチル	5438.7	6.0	5444.7
チオベンカルブ	2017.3	-	2017.3
フェニトロチオン (MEP)	1541.5	-	1541.5
フルアジナム	-	1234.0	1234.0
プロスルホカルブ	5559.5	-	5559.5

－は不明もしくは、出荷、生産がないもの

4.2.2 残留性による選定

残留性の高い農薬等は、その使用量が少なくても、混入の可能性は高く、食品検査で検出されることが多いと考えられる。前回の選定においては、残留性については、日本生活協同組合連合会（多くの食品で残留農薬検査を実施している）が発行しているデータ（12万件）¹⁵⁾より、検出率1%以上の農薬等を選定した。しかし、データが更新されていないこと、またデータはポジティブリスト制度施行前のものであったた

め、新しい参照データが必要であった。

厚生労働省では、農作物の検査について、「食品中の残留農薬検査結果（平成17～18年度）」¹⁶⁾を公表している。この検査結果には、国産食品、輸入食品、加工食品が記載されている。このうち現時点で最新のデータである平成18年度の結果を参照した。345万件のデータより検出率1.0%以上の農薬等について、加水分解性を示す指標として半減期をTable 6に示す。

イマザリル、チアベンダゾール、オルトフェニルフェノールは、代表的なポストハーベスト農薬であり、2～3日で加水分解する。ポストハーベスト農薬は、出荷後に散布する農薬であるために、検出されることが多く、ドリフトによる混入の可能性は低いと考えられた。

また、臭素は、臭化メチルの分解物として規制されている。これについては、使用量とその検出量が1 mg/kg レベルで

あり、塩に含まれる臭素に対して微量である。また、有機臭化物に対しては、食用塩での調査を実施したところ検出されないことが分かっている¹⁷⁾。

これらより、残留性については、食品中の残留農薬検査結果より検出率1.0 %以上の農薬等を検討し、臭素、イマザリル、チアベンダゾール、オルトフェニルフェノールを除外した20項目を残留性が高い農薬等として選定した。

Table 6 食品中の残留農薬検査結果で検出率1.0%以上であった農薬等

農薬等	検査数	検出数	検出率 (%)	加水分解性 (半減期)
臭素	181	30	16.57	20～27日
カルベンダジム類	556	70	12.59	2か月
イマザリル	4207	234	5.56	3日
2,4-D	5694	312	5.48	分解せず
チアベンダゾール	6860	296	4.31	8時間
シペルメトリン	37089	1194	3.22	50日
アセタミプリド	6933	216	3.12	35日
ボスカリド	5670	162	2.86	30日以上
オルトフェニルフェノール	401	11	2.74	44時間
イミダクロプリド	7216	189	2.62	分解せず
ジノテフラン	3525	92	2.61	1年以上
イプロジオン	3600	92	2.56	6日
クロルピリホス	81164	1829	2.25	72日
クロロタロニル	2365	46	1.95	1年以上
BHC	12605	199	1.58	1年
ピメトロジン	387	6	1.55	79日
プロシモン	31444	486	1.55	17日
アゾキシストロビン	23067	347	1.50	分解せず
チオファネート	408	6	1.47	カルベンダジムへ分解
エトフェンプロックス	7181	93	1.30	1年以上
クロルフェナピル	23988	303	1.26	30日以上
トリフルミゾール	7194	88	1.22	65日
クレソキシムメチル	21786	238	1.09	34日
テブコナゾール	7706	76	0.99	分解せず

*加水分解性はpH7、25℃のデータ^{18,19)}を基本として記載した。

一方、畜水産物については、厚生労働省「平成18年度国産畜水産食品における残留物質モニタリング検査結果」²⁰⁾を参照した。オキシテトラサイクリン、クロルテトラサイクリン、およびテトラサイクリンの和が2件(10,508件中)で基準値を超えていたが、検出率が1%以下であったため、調査対象項目として選択しなかった。

4.2.3 毒性が高いもの

毒性の高い農薬等は、環境への放出量が少なく、残留性が低くても安全性へ影響すると考えられる。前回の選定では、許容一日摂取量(ADI)が0.0002 mg/kg 体重/日以下の農薬等を選定した。近年、ADIが設定された農薬等が増加し、現時点では、ポジティブリスト制度で設定されている830項目中、728項目においてADIが設定されている。

さらに、近年、食品における毒性の指標値として、急性参照用量(ARfD)が活用されることが多い。日本国内では、農薬と残留基準違反の割合が非常に低く、農薬が残留した農

作物を食べ続けることはまずあり得ない。よって一過性の摂取で健康影響があるかを判断する必要性が高いためにARfDが用いられる。ARfDは、24時間以内に摂取した食品に含まれる物質が、現時点での知見から消費者に対してなんらかの健康リスクを示さない量として、単回投与試験での血液、免疫、神経系、肝臓腎臓への毒性や内分泌への悪影響について無毒性量(NOEL)を設定し、これを安全係数で除した推定量である。

塩については、農作物と異なり、一度購入すると長期間摂取することが考えられるため、ADIを指標とすることが適しているが、加工食品への使用も考慮し、今回の選定ではARfDも水準に加えた。現在、ARfDが設定されている農薬等は277で全体の約1/3である。

ADIに関しては、ポジティブリスト制度の一律基準である0.01 mg/kgの農薬等が混入した塩を50 kgの体重の人間が摂取することを想定した。日本人の平均的な塩の摂取量は、一日10 gであるため、

$$0.01 \text{ mg/kg} \times 0.01 \text{ kg} = 0.0001 \text{ mg}$$

これを 50kg 体重の日本人が摂取すると、

$$0.0001 \text{ mg} / 50 \text{ kg 体重} / \text{日} = 0.000002 \text{ mg/kg 体重} / \text{日}$$

これに安全係数として、10 を乗じて、ADI 水準 0.00002 mg/kg 体重 / 日以下の農薬等を高い毒性があるとした。

また、ARfD については、急性の毒性であるため、安全係数を 100 として、0.0002 mg/kg 体重 / 日以下の ARfD の農薬等を高い毒性があるとした。

ADI が 0.00002 mg/kg 体重 / 日以下であった農薬等は、EPN、カズサホスであった（共に 0.00001 mg/kg 体重 / 日）。ARfD が 0.0002 mg/kg 体重 / 日以下であった農薬等は、カズサホス、カルボフランであった（共に 0.0002 mg/kg 体重 / 日）。よって EPN、カズサホス、カルボフランを選定した。

5. 倉庫等の消毒に使用される農薬

倉庫で使用される農薬として、現在、センター倉庫で使用されているヒドラメチルノン、ノバフルムロン（医薬用部外品）を選定した。

6. 選定結果

以上の選定により、原料海水に由来する水準として、環境基準より、基準項目 3 項目、要監視項目 12 項目を、公共用水域等における農薬の水質評価指針より 27 項目を選定した。

また、ドリフトに関する水準として、生産量 1000 t 以上の農薬等 12 項目を、食品中の残留農薬検査結果より 20 項目を、国産畜水産食品における残留物質モニタリング検査結果より 1 項目を、毒性により 3 項目を選定した。また、倉庫等で使用されている医薬用部外品として 2 項目を選定した。選定した対象農薬等は、重複を除き、以下の 67 項目となった。

Table 7 選定された農薬等（2013）

	環境基準	監視項目	空中散布	生産量	残留性	毒性	倉庫環境
1, 3-ジクロロプロペン (D-D)							
2, 4-D							
BHC							
EPN							
アセタミプリド							
アゾキシストロビン							
イソキサチオン							
イソプロチオラン (IPT)							
イプロジオン							
イプロベンホス (IBP)							
イミダクロプリド							
エスプロカルブ							
エディフェンホス (EDDP)							
エトフェンブロックス							
オキシ銅							
カズサホス							
カルタップ、チオシクロラム及びペンシルタップ							
カルバリル (NAC)							
カルベンダジム、チオファネート、チオファネートメチル及びベノミル							
カルボフラン							
クレシキシメチル							
クロルニトロフェン (CNP)							
クロルピリホス							
クロルフェナビル							
クロロタロニル							
ジクロフェンチオン (ECP)							
ジクロルボス及びナレド							
ジチオカルバメート							
ジノテフラン							
シペルメトリン							
シマジン							
シメトリン							
セトキシジム							
ダイアジノン							
ダゾメット、メタム及びメチルイソチオシアネート							
チオベンカルブ							
テブコナゾール							
トリクロルホン							
トリシクラゾール							
トリフルミゾール							
トルクロホスメチル							
ノバフルムロン							
ヒドラメチルノン							
ピメロジン							
ピリダフェンチオン							
フェニトロチオン (MEP)							
フェノブカルブ (BPMC)							
フサライド							
ブタミホス							
ブプロフェジン							
フルアジナム							
フルトラニル							
プレチラクロール							
プロシモン							
プロスルホカルブ							
プロピザミド							
プロベナゾール							
プロモブチド							
ベンシクロン							
ベンスリド (SAP)							
ベンディメタリン							
ボスカリド							
マラチオン (マラソン)							
メフェナセト							
メプロニル							
モリネート							

環境基準：人の健康に関する環境基準

監視項目：環境基準における要監視項目

空中散布：公共用水域等における農薬の水質評価指針

生産量：2013 年度における農薬原体の生産量

残留性：食品残留農薬検査結果、および畜水産食品の残留有害物質モニタリング検査結果

倉庫環境：倉庫で使用されている医薬用部外品

7. まとめ

残留農薬等に関するポジティブリスト制度への対応として、食用塩の安全性を検証するための調査対象項目を見直した。選定のコンセプトは前回は基本とし、農薬等の使用実態、生産量、毒性や分解性などについて、科学的なデータを追加、更新して、調査対象項目を選定した。これにより、ポジティブリスト制度への対応として、現状に即した効果的な調査対象項目の選定がなされたと考えている。

引用文献

- 1) Y. Noda, "Introduction of Positive List System for Agricultural Residues in Foods", *Bull. Soc. Sea Wat. Sci., Jpn.*, **60**, 358-364 (2006)
- 2) Y. Noda, "Studies on analytical methods of agricultural chemicals in edible salts by chromatography / mass spectrometry", Yokohama Nat. University (2009) thesis
- 3) Y. Noda, "Correspondence of the Positive List System for Agricultural Residues in Foods -Development of Analytical methods and Inspection Results of Agricultural chemicals on the Salts Sold by SICJ-", *Papers of Research Inst. Salt Sea Wat. Sci.*, **9**, 41-47 (2007)
- 4) 環境省, "水質汚濁に係る環境基準について", 環境庁告示第 59 号 (1971)
- 5) 環境庁水質保全局長, "公共用水域等における農薬の水質評価指針について", 環水土 86 (1994)
- 6) 環境省中央審議会, "水質汚濁に係る人の健康の保護に関する環境基準等の見直しについて 第 3 次答申", 中環審 615 号 (2011)
- 7) 日本水道協会, "水道用水供給事業, 原水の水質 2008, 2009, 2010", www.jwwa.or.jp/mizu 水道水質データベース (2013.9.12 access)
- 8) T. Tsuchida, Y. Chatani, M. Ohfuji, S. Owaki, H. Nishiuchi, H. Matsumoto and H. Ohta, "A Survey of Pesticide Residues in Agricultural Products (Apr. 2009 – Mar. 2010)", *Annual Report of Kyoto Prefectural Institute of Public Health and Environment*, **55**, 62-66 (2010)
- 9) K. Tateno, M. Fujiwara, M. Tsuda and I. Miura, "ポジティブリスト制度施行後の山口県における残留農薬検査状況について", 山口県環境保健センター所報, **49**, 43-51 (2006)
- 10) F. Kataoka, H. Imai and E. Mochizuki, "A Survey of Used Pesticides and Pesticide Residues in Vegetables and Fruits in Yamanashi Prefecture", 衛研年報, **50**, 9-15 (2006)
- 11) Ministry of the Environment Government of Japan, "Provisional Guidelines for Prevention of Water Pollution by Agricultural Chemicals used at Golf Courses", *MOE No.* 1306181 (2013)
- 12) 厚生労働省, "検討対象農薬選定の考え方について", 厚生科学審議会 No.5 (2002)
- 13) K. Tani, Y. Matsui, K. Iwao, M. Kamata and T. Matsushita, "Selecting analytical target pesticides in monitoring: Sensitivity analysis and scoring", *Water Research*, **46**, 741-749 (2012)
- 14) 社団法人日本植物防疫協会, "農薬要覧 2012", 社団法人日本植物防疫協会発行 (2013)
- 15) 日本生活協同組合連合会商品検査センター, "残留農薬データ集 (2)", 日本生活協同組合連合会発行 (2005)
- 16) 食品中の残留農薬検査結果の公表について (平成 17 ～ 18 年 度), <http://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu2/121029-1.html> (2013.08.30 access)
- 17) 食品安全委員会, "農薬評価書", 厚生労働省食品健康影響評価, 例 府食第 614 号 (2013) 等
- 18) 環境省, "水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定に関する資料", http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/odaku_kijun/kijun.html, (2013.09.26 access)
- 19) 化学物質評価研究機構, "CERI 有害性評価書", 新エネルギー・産業技術総合開発機構 http://www.cerij.or.jp/evaluation_document/hazard_assessment_report_01.html (2013.08.30 access)
- 20) 厚生労働省医薬食品局, "畜水産食品の残留物質対策について", 食安監発第 0229003 号 (2008)