# 超臨界流体抽出法による残留農薬多種類高効率分析技術の開発と普及

宮崎県総合農業試験場 生産流通部 部長

安藤　孝（あんどう　たかし）

## はじめに

宮崎県では，温暖な気候を活かした施設園芸を積極的に取り入れ，1960年に全国30位だった農業産出額を，50年かけて6位とし，農業県としての地位を築き上げた。

この施設園芸の振興は，植物防疫あってのことである。高温多湿の気候環境ゆえに多発する病害虫と向き合ってきた農家の適正防除に対する研鑽は，相当なものであったと思う。

## I　農業現場に適した農薬分析技術の開発

私が1994年に宮崎県総合農業試験場に異動してきたとき，最初に驚いたのが，残留農薬検査に要する膨大な時間と費用だった。

当時の残留農薬分析法は，多くの工程を手作業で行うために，検査に2週間近くかかってしまうほか，コストも数十万円と高額であった。これでは，せっかく農家が適正に農薬を使用した安全な農産物であるにもかかわらず，生産者は検査に高額の経費を負担し，一方で消費者は食べた後にしか検査の結果がわからない。

農業現場における自主検査では，検査検体数，分析対象農薬数，分析精度に加えて，情報開示のタイミングや分析コストも重要である。まずは，出荷する前に結果がわかるよう分析時間を短縮することが，我々の研究に求められた。加えて，約5万戸の本県生産者から日々，収穫・出荷される農産物のうち，どれくらいをサンプリングして検査すれば十分なのかという議論があり，有効な検査実施方法についても検討を行った。さらに，県内で使用する農薬を可能な限り数多く網羅することも重要になる。

そこで，農産物生産の立場から独自のスクリーニング分析法を開発するにあたり，これらのニーズを踏まえて，次の6点をコンセプトとして挙げた。

・出荷前判定が可能なまでに分析時間を短縮する
・生産者団体などが運営可能な低コストにする
・県内流通農薬を主体に分析対象農薬を選定する
・技術移転しやすいよう分析操作を簡便にする
・検査員の健康に配慮し有機溶剤使用量を低減する
・公定法と同等の分析精度を確保する

1996年，前述のコンセプトを満たすことができる技術として，短時間で有機物を抽出する超臨界流体抽出法に的を絞り，分析技術の開発に着手した。さらに，食品衛生法で基準が定められた農薬成分すべてを超臨界流体抽出法で抽出できるわけではないので，超臨界流体抽出法の欠点を補う別の技術の確立も随時検討しながら，次のように研究を進めていった。

・超臨界流体抽出法による効率的抽出技術の確立
・超臨界流体抽出装置の改良
・GC–MSデータベース法の採用
・超臨界流体抽出法で抽出困難な農薬の代替法の確立
・独自分析法の確からしさ（不確かさ）の検証

これらの研究過程で，各技術の長所と短所を整理し，分析工程を最適化することで，県内流通農薬を主体に，過去に問題のあった農薬など430成分の農薬分析を2時間で完了できる分析体系を構築した。

具体的には，誘導体化を必要とせず，かつLog *P*owが2以上の農薬のみ，超臨界流体抽出法で抽出後，GC–MSで測定することとし，それ以外の農薬については，農産物を粉砕後，有機溶剤で希釈し，物理フィルターを通すだけの前処理で，LC–TOF/MSによる定性分析を行い，検出された農薬だけをLC–/MS/MSで定量することとした。

この分析体系の構築により，分析時間の大幅な短縮を

図ることができ，年間の検査件数を大幅に増加させることが可能になった。そして，結果として，検査1検体当たりの人件費や減価償却費等が抑えられ，経費も軽減することができた。

・分析時間の短縮→2週間を2時間
・低コスト→1検体30,000円程度
・分析対象農薬→県内流通農薬の8割をカバー
・簡単な操作→県内4機関への技術移転を実現
・有機溶剤の低減→約1/1,000
・精度→繰り返し精度10%以内，回収率70～120%，定量限界0.01 ppm（一部満たないものあり）

## II　JA宮崎グループなどによる出荷前自主検査

「どこの県も取り組んだことのない出荷前検査を始めて，もし基準超過があったらどうするんだ」という声があったのも事実だが，「これからの宮崎の農業は安全・安心がキーワードだ」と，県内JAグループが，この技術による全国初となる残留農薬出荷前自主検査に乗り出し（図-1），農家もこれについてきた。

年間6,000検体もの出荷直前の農産物について約380種類の農薬を検査して（2013年度実績），販売時にはその安全性がわかるという取り組みは，消費者や量販店からの評価も非常に高く，宮崎県産は安心して買えるという信頼につながり，“みやざきブランド”の確立に貢献している。

検査開始にあたっては，運用方針を独自に定め，公定法でない分析法を自主検査に採択する理由を明確にした。特に，出荷停止命令などの法的権限を持たない自主検査でありながら，検査の結果，違反が認められた場合に出荷自粛を求めるという措置については，生産者団体と県農政水産部で慎重に検討を重ねた結果，検査の有効性を高める点で意見が一致し，生産者を含めて広く合意形成がなされている。

次いで，県内の市場で構成される連合会や，冷凍野菜加工会社による協議会，道の駅等も検査に乗り出した。

## III　次の栽培に活かす情報共有

自主検査開始からほどなくして基準超過が見つかった。農家は，びっくりはしたものの「出荷前にわかってよかった」と自主的に農産物を廃棄し，原因を探した。そしてすぐその情報を生産グループと共有し，栽培法を改善した。以後，10年以上たった今まで，そのグループから基準超過は起きていない。

残留農薬検査をするから安全なのではない。次の栽培に活かす生産改善，土づくり，生物農薬，太陽熱消毒等総合的な栽培技術に取り組んでいるから安全な農産物ができるのである。検査は，そういった農家の努力を目に見えるようにするだけのものと位置づけている。

さらに，もし違反が発見されても，この分析体制により迅速な対応が確実にとれることから，生産者の特定・原因の究明・関係者への説明・対象外生産者の出荷再開・対象生産者の対処に関して，マニュアルを明文化することができ，問題の早期解決に貢献している。

最も大きな効果は，検査の結果を次の栽培に活かす生産指導体制が確立され，検査合格率が，農産物検体ベースで99.9%，検査農薬点数ベースで99.999%（2013年度実績）にまで年々向上してきたことである。すぐに農薬残留が判明する検査体制が，関係者の農薬適正使用に対する意識向上につながっている。

生産者は自信を持って出荷し，消費者は宮崎の農産物に信頼を寄せる。科学技術で生産者と消費者にWin-Winの関係をもたらすことができた（図-2）。

これまでの取り組みは，次の通りである。

1996年11月　超臨界流体抽出装置とGC-MSを導入
1998年3月　超臨界流体抽出法の開発

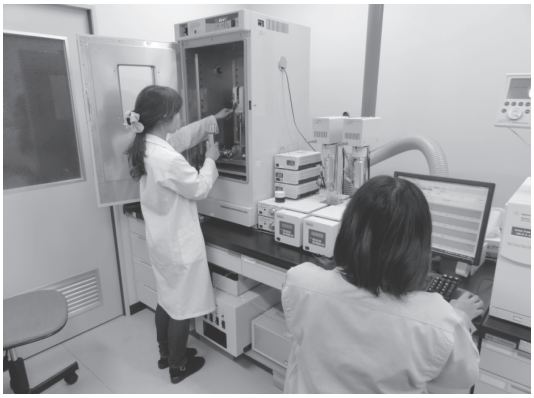


**図-1**「宮崎方式」残留農薬検査の様子

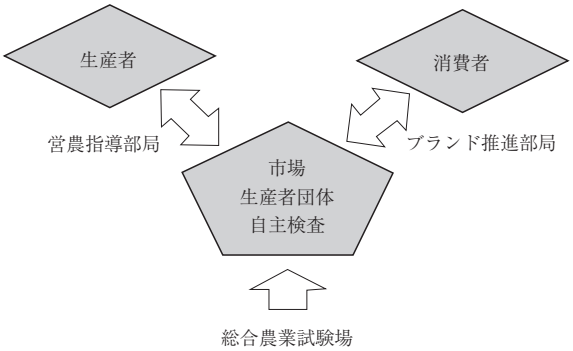



**図-2**　生産者・関係団体・行政が一体となった体制

| | |
|---|---|
| 1999 年 4 月 | JA 宮崎経済連並びに JA 西都に技術移転 |
| 2001 年 12 月 | LC-MS/MS を導入 |
| 2002 年 4 月 | 輸入農産物の相次ぐ残留農薬基準超過※ |
| 2002 年 8 月 | 国内での無登録農薬問題※ |
| 2002 年 10 月 | 検査をみやざきブランド認定要件とする |
| 2004 年 1 月 | JA 宮崎中央に技術移転 |
| 2005 年 2 月 | 超臨界流体抽出技術に関して特許取得 |
| 2006 年 4 月 | 県内市場連合会の自主検査開始 |
| 2006 年 5 月 | ポジティブリスト制度の施行※ |
| 2006 年 10 月 | LC–TOF/MS を導入 |
| 2007 年 4 月 | 県内冷凍食品メーカーに技術移転 |
| 2014 年 9 月 | LC–Orbitrap/MS を導入 |
| 現在 | 2 時間で農薬 430 成分を分析可能 |

（※は，当時の国内情勢）

## Ⅳ　次世代分析装置の開発

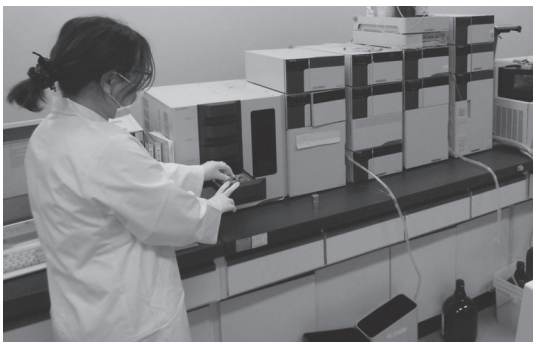
2012 年，当試験場は，国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）による先端計測分析技術・機器開発プログラムの一環として，大阪大学大学院工学研究科の馬場健史准教授（現九州大学生体防御医学研究所教授），神戸大学大学院医学研究科の吉田　優分野長，島津製作所との開発チームに加わり，多成分を一斉に高速かつ全自動で行う画期的な分析システムの開発に着手した。

従来，食品や血液等の複雑で多くの成分を含む検体を分析する際には，抽出や精製といった熟練を要する前処理を人手で行う必要があったため，自動化が困難なうえに，人為ミスによる回収率の低下や結果のばらつきが発生していた。また，この前処理工程において，空気に触れることで成分が酸化や分解してしまうこともあり，正確な測定が困難になる場合があった。

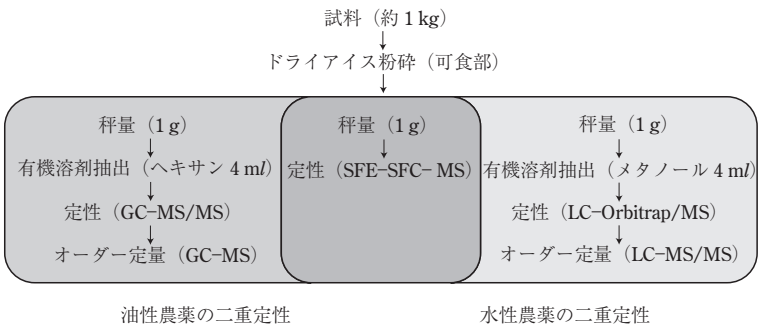
2015 年 1 月に完成した世界初のオンライン SFE–SFC–MS システム（図–3）は，一体型となった超臨界流体抽出装置，超臨界流体クロマトグラフ，質量分析計により，熟練の技術を要さずに前処理，分離および計測を高感度・高速かつ自動で行うことができる。また，装置全体が暗黒無酸素下の密閉系であるため，不安定な成分であっても，酸化や分解することなく，本来の状態を計測することができる。

例えば，食品中の残留農薬分析において，代表的な前処理法である QuEChERS 法では，攪拌や遠心分離などで約 35 分かかっていたところを，わずか 5 分に短縮できるうえ，有機溶媒の使用量をおよそ 10 分の 1 に削減することができる。さらには，これまで水性農薬は LC–MS/MS で測定し，油性農薬は GC–MS で測定することが一般的であったが，この装置は，幅広い極性の化合物を一斉に計れることから，1 台で水性農薬も油性農薬も測定できる。SFE–SFC–MS を中心に，既存の GC–MS や LC–MS/MS を併用することで，高速性を保ったままの二重定性も可能になる（図–4）。

また，残留農薬分析以外にも，バイオマーカーの探索による超早期診断やテーラーメイド医療（臨床分野），薬効分析・毒性評価（創薬分野），食品中の栄養・機能成分の研究（食品分野）等での活用が期待される。



**図–3**　オンライン SFE–SFC–MS




**図–4**　目指す次世代残留農薬スクリーニング検査工程

## お わ り に

これほど装置の性能が飛躍的に向上すると，得られた結果（数値）を盲信してしまいがちだが，装置の原理を正しく理解し，従来法における抽出・精製・分離・計測・解析との比較検証を怠ることなく，何のために自主検査としての農薬分析を行うのかをしっかりと明確にする必要がある。さらに，ニーズに応じた検査工程を構築しながら，適切な精度管理や運用方針を定めることが，一層重要になってくると思われる。

そして，この技術に限らず，あらゆる農業分野で，これまで以上に効率的に生産者のニーズに即した新しい技術を開発し，効果的に普及を図っていくことが，日本の農業の厳しい状況を乗り越える手立ての一つであると考える。

**第二刷 農薬と食の安全・信頼**

**梅津　憲治　著**

―Q＆Aから農薬と食の安全性を科学的に考える―

A5判 本文282頁，価格 2,800 円（税別）

本書は農薬が有する多面的な側面のうち、主に「人の健康とのかかわり」に焦点を当て、農薬や残留農薬の人の健康に対する影響について科学的に分かりやすく解説しています。著者が取り組んできた農薬に関する講演や講義で、実際に一般消費者や学生から寄せられた農薬の安全性に対する素朴な質問と著者の答え（Q＆A）を各章のはじめに置き、それに関連する本文を読み進めていただけるように構成してあります。農薬はどのような安全性試験を経て農薬登録され、適正使用されているのかなどの基本的な内容から、残留農薬のヒトに対する健康影響やリスクコミュニケーションの取り組みまでを詳述。農薬の研究開発から試験研究機関、技術普及、流通・卸、農業生産法人など植物防疫の関係者にとって必携の一冊です。

一般社団法人 日本植物防疫協会 支援事業部 出版担当

〒114−0015 東京都北区中里2−28−10

TEL 03−5980−2183，FAX 03−5980−6753

e-mail：order@jppa.or.jp　　振替００１１０−7−１７７８６７番