

農薬疑義資材*の見分け方

東京農業大学総合研究所 もと 本 やま 山 なお 直 き 樹

はじめに

1992年に環境保全型農業が我が国の目指す農業の基本政策とされて以来、農薬に依存しない病害虫・雑草防除技術への要望が高まり、IPM（総合的病害虫・雑草管理）研究が活発になるとともに、農業ではない防除資材としていわゆる天然植物抽出液なるものが登場し、有機農業や無農薬管理ゴルフ場等で使われるようになった。よく考えてみれば、農薬として登録されている・いないにかかわらず、本来そのような資材に防除活性があるということは生物に対する生理活性があるということだから、環境への負荷や健康への影響等安全性の確認が必要なはずである。ところが、非（無）農薬＝安全という間違った宣伝に惑わされ、安全性や有効成分の検証なしに、ありがたい資材として農業関係の雑誌や新聞で宣伝され、登録のあるきちんとした農薬よりも高い値段で流通した。行政関係者や各地の農業指導者によっては怪しいと疑問を抱きつつも、有効成分不明のままでは、傍観せざるを得なかった。私たち（本山ら、1994；1996）は、Sネットワークという団体が10種類の植物の抽出液と称して販売（3%の消費税を取って）していた「夢草（ムソウ）」という資材には、合成ピレスロイドのシベルメトリンが混入されていることを初めて明らかにして以来、防除活性の認められた資材を分析すると例外なく農薬が混入されていることを報告してきた。農水省もそういう状況に対応して、ホームページ上に「農薬目安箱」を設置して情報収集に努めてきた。しかし今また、2006年に制定された有機農業推進法が5年後の2011年から本格的に施行されるにあたって、同様の資材がビジネスチャンス再来とばかりに流行する気配がある。この機会に、疑義資材の本性をどうやったら見分けられるか、私たちの経験を紹介して参考に供したい。

How to Reveal So-Called Natural-Plant-Extract-Formulations Tainted with Pesticides used as Alternative Pest Control Agents in Organic Agriculture. By Naoki MOTOYAMA

（キーワード：疑義資材，天然植物抽出液，自然農薬，農薬代替資材，有機農業，無農薬栽培）

*『農薬疑義資材』とは、「農薬登録を受けることなく、何らかの形で農作物への使用が推奨され、かつ、農薬としての効能効果を標榜しているか、もしくは、成分からみて農薬に該当するもの」と農林水産省が定義しているものです。

I 殺虫剤の検出

「夢草」（図-1）は、ある種苗会社に種苗の全国的な販売ネットワークを通して販売してほしいともち込まれた多数の農薬代替防除資材の中の一つであった。たまたまこの種苗会社の部長が千葉大学園芸学部の卒業生だったのが縁で、当時の私の勤務先の千葉大学園芸学部生態制御化学研究室に、多数の資材を持参して検査を依頼された。研究室では、コナガ、モモアカアブラムシ、ナミハダニ等の農業害虫のほかにイエバエ、チャバネゴキブリ等の衛生害虫も研究材料として常時飼育していたので、早速簡単な殺虫試験をしてみたが、これらの資材のほとんどはただの水と同じで何の効果も認められなかった。つまり、農家は「裸の王様」の話と同じで、何の効果もない資材をありがたやと高い値段で買われていたのである。もっとも、収穫物を高い値段で売るために、無農薬栽培をしていると言いつつ実際には陰で農薬散布をしていた人たちにとっては、防除はこれでしていますという言い訳に利用できる便利な資材だったのかもしれない。

そんな中で、一つだけ目を見張るような殺虫効果を示した資材が「夢草」だった。当初は未知の天然生理活性物質が含まれていると信じて、まず殺虫活性のスペクトルを検定することから始めた。殺虫剤抵抗性の機構解明を主要研究テーマにしていた当時の私たちの研究室では、いろいろな薬剤に対する抵抗性系統の害虫を維持していた。「夢草」は有機リン剤抵抗性やカーバメイト剤抵抗性系統には感受性系統と同じように高い殺虫活性を示したが、不思議なことにピレスロイド剤抵抗性系統に対する殺虫活性は、コナガでもイエバエでもチャバネゴ



図-1 シベルメトリンが混入されていた10種類の植物抽出液・忌避剤と称した「夢草」

キブリでも共通して著しく低かった。そこでピレスロイド剤抵抗性・感受性系統のイエバエとチャバネゴキブリの露出神経に対する作用を電気生理学的に測定してみたところ、対照に用いた合成ピレスロイド剤とそっくりの症状を示し、低感受性神経（いわゆる *KDR*）をもっている抵抗性系統の神経に対する作用は弱いことがわかった。そこで、「夢草」を分取用 TLC（薄層クロマトグラフィ）で展開し、シリカゲルを 1 cm 間隔でかき取って溶媒で抽出し、各フラクションごとに殺虫活性の検定をした。活性のあるフラクションの NMR 解析によって、活性成分は合成ピレスロイド剤のシベルメトリンであると同定された。ピレスロイド化合物には幾何異性体と光学異性体が存在するので、キラルの HPLC カラムで異性体の割合を調べたところ、当時国内で市販されていたシベルメトリン製剤（アグロスリン乳剤）では 8 種類の異性体がほぼ同じ割合で含まれていたのに対して、「夢草」では活性の高い 4 種類の割合が高いことがわかった。

シベルメトリンを製造していた住友化学工業株式会社に調べてもらったところ、「夢草」に混入されていたシベルメトリンの異性体比はハンガリーのある農薬会社で製造されたシベルメトリンの異性体比と酷似しているということがわかり、「夢草」は国産の 10 種類の植物の抽出液との宣伝は虚偽であることが明らかになった。なお、私たちのこのような研究結果に対して、「夢草」を販売していた S ネットワークは、材料の植物の一部が不足したので外国から輸入し、そこに残留していたシベルメトリンが混入したという苦しい言い訳をしたが、検出された濃度 20,000 ppm から判断してあり得ないことであった。また、S ネットワークは農水省の立ち入り検査に対して、販売していた「夢草」ではなく、小さい活字の「新」が追加された「新夢草」を提供したが、この資材からは殺虫作用が速効的ですがわかるシベルメトリンの代わりに、作用が遅効的で時間が経たないとわからない IGR（昆虫成長抑制剤）のジフルベンズロンが検出された。

II 除草剤の検出

いわゆる天然植物抽出液の中には除草活性を謳うものもある。「健草源・地」と称した資材に除草剤のオキサジアゾンが混入されていたことを、私たち（駒形・本山, 1999）がどうやって見分けたか紹介しておく。

K 商店が販売していた「健草源」という資材には、「健草源・天」、「健草源・空」、「健草源・地」と 3 種類があり、「健草源・天」は害虫防除に効くとされたが、実際には合成ピレスロイドのシベルメトリンが混入され

ていた（本山ら, 1996）。「健草源・空」は病原菌防除に効くとされたが、実際には合成殺菌剤バイレトンが混入されていた（山口, 1996）。「健草源・地」は雑草防除に効くとされていたので、まず 4 種類の 2～3 葉期の雑草（メヒシバ、サナエタデ、イチビ、イヌビエ）を植えたプランターに 400 倍希釈液を散布し、対照区としては同様に水を散布した区を設け、16L/8D の照明下と 24D の暗黒下に 24 時間置いた。その結果、24D の暗黒条件下に置いた植物は水を散布した区と同じで変化は見られなかったが、16L/8D 条件下に置いた植物は 24 時間後に著しい白化が見られ、最終的には全植物が枯死したので、この資材には速効的で光要求型の殺草活性があることが確認できた。そこで GC-MS 分析を行い、得られたフラグメントイオンからオキサジアゾンが示唆された。さらに、主要フラグメントイオンの質量数とイオン強度が標準物質とも一致したこと、オキサジアゾンは光要求型除草剤であるという点でも一致したので、「健草源・地」の殺草活性は混入されている合成除草剤オキサジアゾンによると結論された。オキサジアゾンは機器分析だけでも検出できたかもしれないが、最初の段階で数種雑草に対する生物検定を行ったことが成分を推定するうえで役に立った。

III 生物由来農薬の検出

1990 年代の農薬疑義資材から検出されたのは、合成化学農薬がほとんどであったが、GC-MS や LC/MS/MS 等分析技術の進歩に伴って多成分一斉分析が比較的容易にかつ安価にできるようになってからは、簡単には見破られないように生物由来農薬が混入されるようになった。

三重県の M 商店が販売していた「アグリクール」という資材には、私たちの研究（橋爪ら, 2007）でマクロライド系殺虫剤アバメクチンが 1,600 ppm 混入されていることが明らかになったが、そのラベルや宣伝のパンフレットには、「自生植物クララからつくられた人と環境に優しい」と謳って、「農植物保護液」と記載したものと、「特殊肥料」と記載したものがあつた（図-2）。私たちの調査では全国の少なくとも 10 いくつかの有機認証機関によって有機農業で使ってもよい防除資材として認定されていたし、大手の種苗会社やちゃんとした農薬流通業者によっても販売されていた。この資材には計量証明事業所（濃度）として認可を受けていた分析機関の分析対象とした 447 農薬（アバメクチンを含む）が検出されず（0.005 ppm 未満）という分析結果証明書が添付されていたので、信用してしまったものと思われる。この分析機関の担当者は、私たちの研究結果が特ダネ記事として新聞報道された（朝日新聞, 2007）直後に電話を



図-2 アバメクチンが混入されていた自生植物(クララ)からつくられた特殊肥料(左)・農植物保護液(右)と称した「アグリクール」

かけてきたので、どうやって分析したのか質問したところ、依頼人(M商事)から送られてきたサンプルを溶媒で希釈してLC/MS/MSに打ったとのことであった。その段階では、分析方法に問題があったのか、上述した「新夢草」の場合のようにサンプルに問題があった(有効成分が抜いてあった)のかの区別はつかなかった。「アグリクール」については、過去に同じ名称の資材に有機リン殺虫剤が混入されていたことがあったので、ある農産物宅配事業者が全国に出回っていた開封済みおよび未開封のサンプルを多数入手して私たちに分析依頼をしてきたものだが、あらかじめ独自に分析機関にGC-MSによる多成分一斉分析を依頼して農薬検出されずという報告書を得ていた。また、アバメクチンが検出されたという私たちの分析結果が新聞報道された直後に、高い分析能力で定評のある別の分析機関の理事から自分たちも実は1年くらい前に分析したが検出できなかったのに、千葉大学ではどうやって検出したのかという質問を受けた。つまり、何が含まれているかわからない農薬疑義資材が与えられた場合、GC-MSやLC/MS/MSのような高性能の分析機器がそろっていて、分析化学が専門のスタッフがそろっている分析機関でも、混入されている有効成分が何か特定できず見逃すことがあるということである。

私たちは、農薬疑義資材がもち込まれたときは、いきなり分析から入らずにまず生物活性の検定から始める。殺虫活性を謳った資材は殺虫活性を、殺菌活性を謳った資材は殺菌活性を、除草活性を謳った資材は除草活性を、植物成長調節活性を謳った資材は植物成長調節活性

を調べる。「アグリクール」は、柑橘やイチゴやお茶や花の害虫防除に使われていたので、イエバエ成虫に対する検定をしたところ、極めて低濃度で速効的な殺虫活性を示すことが確認できた。次にヒメダカに対する検定をしたところ、極めて高い魚毒性を示すことが確認できた。そうすると、速効的な殺虫活性があつて、魚毒性も高く、GC-MSやLC/MS/MSを使った一斉分析では検出が難しいものということで、エマメクチン安息香酸塩やミルベメクチンやアバメクチンのような生物由来の殺虫成分を予測し、TLCを行った。その結果、「アグリクール」からは標準のアバメクチンと同じRf値のところにスポットが検出された。そこで、シリカゲルを1cm間隔でかき取って溶媒で抽出して生物検定を試みたら、アグリクールと同じ位置に殺虫活性が認められた。ここまでくれば後は簡単で、当時千葉大学園芸学部に通通機器として旧型ではあったがLC/MSが1台だけあり修理しながら使っていたので、それを使って分離したピークとそのフラグメントイオンから、「アグリクール」の有効成分は混入されているアバメクチンと同定できたのである。

Mグリーンビジネスという会社が中国から輸入・販売していた「碧露(ヘキロ)」という資材は、「夢草」と同じような時期に出回っていたが、「夢草」と同じシベルメトリン34,000ppmが混入されていた(OH and Motoyama, 1996)。同じ会社が2000年代に販売していた「New碧露」という資材にはそのまま散布するスプレータイプと希釈して散布する乳剤タイプ(図-3)があつたが、この場合も「アグリクール」に対してと同様のアプローチで、前者にはピレトリン類(合計1,300ppm)その他が、後者にはロテノン(28,000ppm)が混入されていることを明らかにした(橋爪, 2008)。

2008年に生協の分析で鹿児島県のブランド野菜に指定されていたピーマンから農薬登録のない殺虫協力剤ピペロニルプトキシド(PBO)が食品衛生法上の基準値の100分の1に相当する0.02ppm検出されるという問題が起こったときは(南日本新聞, 2008)、現地の園芸振興会は原因がわかるまで自主的に出荷停止措置をとった。調査の結果、一部の農家が佐賀県のA社が中国から輸入・販売していた「ニームオイル」(図-4)をアザミウマ防除に使っていたことが判明した。園芸振興会の要請でこの資材の流通にかかわったJ社が分析機関に分析依頼をしたところ、PBOが検出され、この事実は後日農水省によっても確認(最高10,000ppm)された。PBOというのは多くの農薬の解毒反応を触媒するチトクロムP450という酵素を阻害して殺虫効果を高めるために加える協力剤であり、それ自体の殺虫活性は高くな



図-3 ビレトリン類が混入されていたスプレータイプ(左)とロテノンが混入されていた乳剤タイプ(右)の天然力・植物保護液と称した「New 碧露」

図-4 アバメクチンが混入されていた土壌活性剤と称した「ニームオイル」

いので、希釈液を散布してもこの程度の濃度ではアザミウマに対して高い防除効果を示すとは思えない。農家から回収された「ニームオイル」が私たちの研究室に8本もち込まれたので、早速常法どおり簡単な生物検定を試してみたところ、コナガ幼虫に対して速効的な殺虫活性を示してLC50は6,665倍希釈液、ヒメダカに対するLC50は72,890倍希釈液であった。元々ニーム油に含まれる主要防虫成分アザジラクチンはIGRで速効的な殺虫活性はないはずだし、ニーム油もアザジラクチンも魚毒性はA類なので高い魚毒性を示すはずがないということから、この「ニームオイル」にはPBO以外にも著しく活性の高い別の成分が混入されていることを暗示した。ここから先は簡単で、LC/MS分析からこの資材には平均1,700 ppmのアバメクチンが混入されていることがわかった(孫ら, 2009)。

おわりに

農薬の抽出・濃縮を容易にした固相カラムの発展や高性能分析機器GC-MSとLC/MS/MSの普及により、残留農薬の多成分一斉分析や製剤の有効成分分析の感度や精度は格段に進歩した。しかし、上述したごとく、農薬疑義資材のように何が混入されているかわからない資材から微量混入されている有効成分を機器分析だけで特定するのは簡単なようで実は難しい。私たちの研究室のように設備も予算も貧弱で分析化学のプロもいない研究室で、今まで他の分析機関で失敗した多くの農薬疑義資材を見破ることに成功したのは、生物活性の検定と機器分析とを組み合わせるといったアプローチをとったからであ

る。ほとんどの分析機関は、分析化学の専門家がいて高性能の分析機器もそろっているが、生物検定ができない。農林水産省の消費安全技術センター(FAMIC)の農薬検査部(旧農薬検査所)には、ホームページを見ると各々目的をもった九つの課が設置されているが、もともと登録申請された化学農薬や生物農薬の品質検査が主務なので、必ずしも何が混入されているかわからない農薬疑義資材の混入成分を特定するのに適した組織にはなっていない。これから有機農業推進法の本格的な始動に伴って怪しげな防除資材がますます登場してくる可能性があるため、この機会に疑義資材検査課みたいな組織を設置してはどうだろうか。いつでも生物検定ができるように、基本的な供試生物(昆虫, 病原菌, 雑草, 魚類)を飼育して維持する設備も必要だ。私たちがこれまで生物検定と機器分析を組合せて混入成分の特定に成功してきたように、疑義資材検査課と既設の生物課や化学課とが協力する仕組みができれば、農薬疑義資材の迅速な検査が可能になると思われるのだが。

引用文献

- 1) 朝日新聞：2007年11月22日。
- 2) 橋爪直樹ら(2007)：日本農薬学会第32回大会講演要旨集。
- 3) 〃〃〃(2008)：千葉大学大学院自然科学研究科修士論文。
- 4) 駒形 修・本山直樹(1999)：千葉大学学報 53：15～18。
- 5) 南日本新聞：2008年1月20日。
- 6) 本山直樹ら(1994)：日本農薬学会第19回大会講演要旨集。
- 7) 〃〃〃ら(1996)：農薬誌 21：73～79。
- 8) Oh, H.-K. and N. Motoyama (1996)：J. Pestic. Sci. 21：434～437。
- 9) 孫 立倉ら(2009)：環動昆 20：1～8。
- 10) 山口 勇(1996)：農薬誌 20：269。