

農薬中に含まれるダイオキシン類検査の現状

1 検査方法

農薬については、製造過程で副生成物又は不純物としてダイオキシン類(別紙1)が混入することを防ぎ、農薬の使用に伴う環境影響等がないように、農薬取締法に基づく検査の一環として、農薬中のダイオキシン類の検査を実施している。具体的には、「農薬取締法第14条第3項の規定に基づく農薬中に含まれるダイオキシン類の検査方法」(平成14年農林水産省告示第1456号;別紙2)に基づく検査を行っており、検査基準を満たさない農薬については、販売又は使用の制限等の措置を講ずることとされている。

【農薬取締法第14条第3項】

農林水産大臣は、その定める検査方法に従い、センターに農薬を検査させた結果、農薬の品質、包装等が不良となったため、農作物等、人畜又は水産動植物に害があると認められるときは、当該農薬の販売又は使用を制限し、又は禁止することができる。

(1) 検査対象農薬

次のアからウまでのいずれかに該当する農薬。

- ア ベンゼン環に塩素を付加した化学構造を有する有効成分で、その合成過程でダイオキシン類を生成又は混入する可能性があるもの。
- イ 合成過程において塩素が付加したベンゼン環が関与することが明らかな有効成分を含有する農薬の原体でその合成過程でダイオキシン類を生成又は混入する可能性のあるもの。
- ウ 製剤化の工程で、ダイオキシン類が生成又は混入するおそれがあるもの。

(2) 対象ダイオキシン類及びその検査基準

検査対象となるダイオキシン類は、毒性等価係数(TEF)が設定されているポリ塩化ジベンゾパラジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラナーポリ塩化ビフェニール(29同族体等(同族体及びその異性体))。検査基準は、すべての同族体及びその異性体ごとに毒性等量(TEQ)換算で、原体で0.1ng-TEQ/g未満であることとしている。

※ 上記の検査基準については、平成13年第3回農業資材審議会農薬分科会です承された(「農薬中のダイオキシン類の検査方法に関する検討結果の概要」(別紙3)に考え方が整理されている。)

2 検査の現状

農林水産省では、これまで対象となる131農薬について検査基準に基づく検査を実施している。なお、平成18年にWHOが一部のダイオキシン類のTEFを見直したことに伴い農薬の検査基準が改正されたが、これまでに130農薬(99%)について、検査基準を満たしていることを農薬メーカーに確認しており、残りの1農薬について、現在確認中である。

1

ダイオキシン類ってなあに？

(1) PCDD、PCDF及びコプラナーPCBを指します。

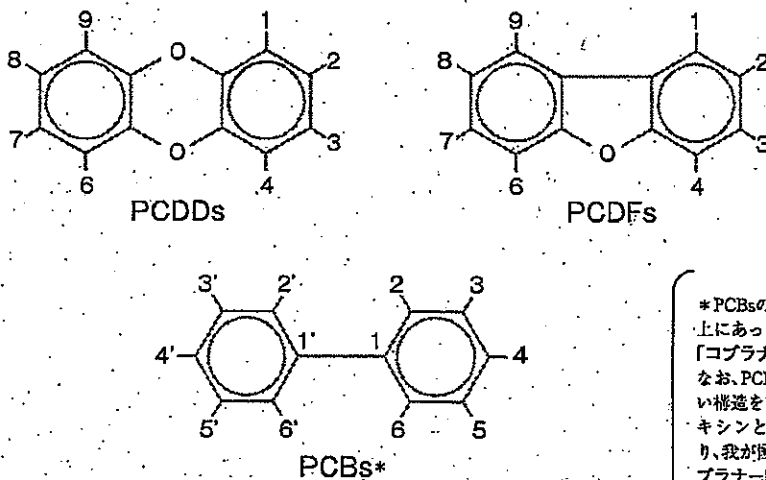
一般に、ポリ塩化ジベンゾ-パラ-ジオキシン (PCDD) とポリ塩化ジベンゾフラン (PCDF) をまとめてダイオキシン類と呼び、コプラナーポリ塩化ビフェニル (コプラナーPCB、またはダイオキシン様PCBとも呼ばれています。) のようなダイオキシン類と同様の毒性を示す物質をダイオキシン類似化合物と呼んでいます。

平成11年7月16日に公布されたダイオキシン類対策特別措置法 (後述) においては、PCDD及びPCDFにコプラナーPCBを含めて「ダイオキシン類」と定義されました。

そこで、このパンフレットでは、PCDD及びPCDFにコプラナーPCBを含めて、「ダイオキシン類」ということにします。

ダイオキシン類は図1のように、基本的には炭素で構成されるベンゼン環 (図1の○の部分) 2つが、酸素 (図1のO) で結合したりして、それに塩素が付いた構造をしています。図1の1～9及び2'～6'の位置には塩素又は水素が付いていますが、塩素の数や付く位置によっても形が変わるので、PCDDは75種類、PCDFは135種類、コプラナーPCBは十数種類の仲間があります (これらのうち毒性があるとみなされているのは29種類です。)

図1 ダイオキシン類の構造図



*PCBsの中でベンゼン環が同一平面上にあって扁平な構造を有するものを「コプラナーPCB」といいます。
 なお、PCBsの中には、同一平面上にない構造を有するものについてもダイオキシンと似た毒性を有するものがあり、我が国では現在、これらも併せてコプラナーPCBとして整理しています (詳細は2頁の表1のとおり。)

(2) ダイオキシン類全体の毒性の強さは毒性等量 (TEQ) で表します。

ダイオキシン類は、毒性の強さがそれぞれ異なっており、PCDDのうち2と3と7と8の位置に塩素の付いたもの (2,3,7,8-TeCDD) がダイオキシン類の仲間の中で最も毒性が強いことが知られています。

そのため、ダイオキシン類としての全体の毒性を評価するためには、合計した影響を考えるための手段が必要です。

そこで、最も毒性が強い2,3,7,8-TeCDDの毒性を1として他のダイオキシン類の仲間の毒性の強さを換算した係数がいわれています。多くのダイオキシン類の量や濃度のデータは、この毒性等価係数 (TEF: Toxic Equivalency Factor) を用いてダイオキシン類の毒性を足し合わせた値 (通常、毒性等量 (TEQ: Toxic Equivalent) という。) がいわれています (表1)。本パンフレットでは、ダイオキシン類の濃度などは全てこのTEQで表現しています。

なお、TEFは、WHO (世界保健機関) により、2006年に改正されています。

表1 毒性等価係数 (TEF)

	化合物名	TEF値 (WHO 1998 TEF)	TEF値 *2 (WHO 2006 TEF)
PCDD (2,3,7,8-テトラクロロダイオキシン)	2,3,7,8-TeCDD	1	1
	1,2,3,7,8-PeCDD	1	1
	1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	0.01
	OCDD	0.0001	0.0003
	PCDF (2,3,7,8-テトラクロロジフルオロ)	2,3,7,8-TeCDF	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF		0.05	0.03
2,3,4,7,8-PeCDF		0.5	0.3
1,2,3,4,7,9-HxCDF		0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF		0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF		0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF		0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF		0.01	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF		0.01	0.01
OCDF	0.0001	0.0003	
コプラナー PCB	3,4,4',5'-TeCB	0.0001	0.0003
	3,3',4,4'-TeCB	0.0001	0.0001
	3,3',4,4',5'-PeCB	0.1	0.1
	3,3',4,4',5,5'-HxCB	0.01	0.03
	2,3,3',4,4'-PeCB	0.0001	0.00003
	2,3,4,4',5'-PeCB	0.0005	0.00003
	2,3',4,4',5PeCB	0.0001	0.00003
	2,3,4,4',5'-PeCB	0.0001	0.00003
	2,3,3',4,4',5-HxCB	0.0005	0.00003
	2,3,3',4,4',5'-HxCB	0.0005	0.00003
	2,3',4,4',5,5'-HxCB	0.00001	0.00003
	2,3,3',4,4',5,5'-HpCB	0.0001	0.00003

(*1: 1997年にWHOより提案され1998年に専門誌に掲載されたもの)

(*2: 2005年にWHOより提案され2006年に専門誌に掲載されたもの)

農薬取締法第十四条第三項の規定に基づく農薬中に含まれるダイオキシン類の検査方法

(平成十四年 農林水産省告示第四百五十六号)

農薬中に含まれるダイオキシン類の検査方法は、農薬から有機溶媒により抽出した脂溶性画分を精製した後、高分解能ガスクロマトグラフ質量分析計を用いてダイオキシン類の濃度(当該農薬の有効成分の含有量に占めるダイオキシン類の含有量をいう。以下同じ。)を測定し、当該ダイオキシン類の濃度が次の表の上欄に掲げるダイオキシン類の種類ごとに、それぞれ同表の下欄に掲げる数値未満であるかどうかを判定することとする。

種 類	濃度(単位ナノグラム毎グラム)
二・三・七・八―四塩化ジベンゾフラン	—
一・二・三・七・八―五塩化ジベンゾフラン	三
二・三・四・七・八―五塩化ジベンゾフラン	〇・三
一・二・三・四・七・八―六塩化ジベンゾフラン	—
一・二・三・六・七・八―六塩化ジベンゾフラン	—
一・二・三・七・八・九―六塩化ジベンゾフラン	—
二・三・四・六・七・八―六塩化ジベンゾフラン	—
一・二・三・四・六・七・八―七塩化ジベンゾフラン	一〇
一・二・三・四・七・八・九―七塩化ジベンゾフラン	一〇
八塩化ジベンゾフラン	三〇〇
二・三・七・八―四塩化ジベンゾパーラジオキシン	〇・一
一・二・三・七・八―五塩化ジベンゾパーラジオキシン	〇・一
一・二・三・四・七・八―六塩化ジベンゾパーラジオキシン	—
一・二・三・六・七・八―六塩化ジベンゾパーラジオキシン	—
一・二・三・七・八・九―六塩化ジベンゾパーラジオキシン	—
一・二・三・四・六・七・八―七塩化ジベンゾパーラジオキシン	一〇
八塩化ジベンゾパーラジオキシン	三〇〇
三・四・四・五―四塩化ビフェニル	三〇〇
三・三・四・四―四塩化ビフェニル	一〇〇〇
三・三・四・四・五―五塩化ビフェニル	—
三・三・四・四・五―六塩化ビフェニル	三
二・三・四・四・五―五塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・四・四・五―五塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・三・四・四―五塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・四・四・五―五塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・四・四・五―六塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・三・四・四―五―六塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・三・四・四・五―六塩化ビフェニル	三〇〇〇
二・三・三・四・四・五―七塩化ビフェニル	三〇〇〇

農薬中のダイオキシン類の検査方法に関する検討結果の概要

1. 検討の目的

ダイオキシン類^{*}は、非意図的生成物として廃棄物等の燃焼過程で生成されるほか、有機塩素系化合物の製造に伴って副生成物又は不純物として生成あるいは混入することが確認されており、これらの削減に向けた取組が関係分野で行われているところである。

農薬は我が国の農業生産を安定的に行う上で必要な資材であり、それだけに安全性については慎重に検討する必要がある。

我が国では、従来から農薬の製造過程で副生成物又は不純物としてダイオキシン類が混入することを防ぎ、農薬の使用に伴う環境影響等がないよう、その時点における分析技術や毒性の観点に基づいて厳しい検査を行ってきた。

今後とも、農薬のより一層の安全性と信頼性の確保を図るため、農薬取締法に基づく検査方法として、農薬中ダイオキシン類の検査すべき水準を定めることとした。

^{*} この報告書において「ダイオキシン類」とは、ポリ塩化ジベンゾ-パラジオキシン、ポリ塩化ジベンゾフラン及びコプラナーポリ塩化ビフェニルをいうものとする。

2. 検査すべき水準（検査基準）の考え方

検査基準は、ダイオキシン類の全ての同族体及びその異性体（以下「同族体等」という。）について、その毒性的観点からリスク評価を行った上で、人への健康影響及び環境影響について問題のない水準として設定すべきものであり、分析技術的には十分な精度で再現性を保って分析できる水準とすべきものである。

3. 諸外国における農薬中ダイオキシン類の規制の状況

米国及びドイツでは農薬中ダイオキシン類の含有水準についてガイドライン値を有しているが、イギリス、フランス等の他の先進国を含むほとんどの国では、農薬中ダイオキシン類について規制的な措置の発動を判断するためのガイドライン値を有していない。

米国及びドイツのガイドライン値は、同族体等の毒性等価係数を勘案して設定されており、分析技術の精度や分析機械の性能で設定されたものとはなっていない。

4. 農薬中ダイオキシン類のリスク評価

(1) リスク評価の前提

リスク評価試算の前提とする検査基準は、米国のガイドライン値において最も低く設定されている毒性等量を参考に、全ての同族体等について毒性値0.1 ng-TEQ/gに対応する濃度に仮置きする。対象となる同族体等は、WHOにより毒性等価係数が設定されている7種類のポリ塩化ジベンゾ-p-ジオキシン、10種類のポリ塩化ジベンゾフラン及び12種類のコプラナーPCB、合わせて29種類である。

このように仮置きした検査基準は、全ての同族体等について米国の定量水準と比べて同等又は厳しく、ドイツのガイドライン値と比較してもより厳しい水準となる。

表1 諸外国のガイドライン値及び試算に用いる検査基準

	WHO-TEF (1997)	米国*(1995)		ドイツ**(1998)		リスク評価試算に用いる検査基準	
		定量水準 (ng/g)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	マトリックス値 (ng/g)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	検査基準 (ng/g)	毒性等量 (ng-TEQ/g)
2,3,7,8-TeCDD	1	0.1	0.1	○:△:□	○:△:□	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDD	1	0.5	0.5	○:△:□	○:△:□	0.1	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.1	2.5	0.25	△:□	△:□	1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.1	2.5	0.25	△:□	△:□	1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.1	2.5	0.25	△:□	△:□	1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.01	100	1	□	□	10	0.1
OCDD	0.0001	-	-	□	□	1000	0.1
2,3,7,8-TeCDF	0.1	1	0.1	○:△:□	○:△:□	1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	0.05	5	0.25	○:△:□	○:△:□	2	0.1
2,3,4,7,8-PeCDF	0.5	5	2.5	○:△:□	○:△:□	0.2	0.1
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.1	25	2.5	△:□	△:□	1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.1	25	2.5	△:□	△:□	1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.1	25	2.5	△:□	△:□	1	0.1
2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.1	25	2.5	△:□	△:□	1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.01	1000	10	□	□	10	0.1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.01	1000	10	□	□	10	0.1
OCDF	0.0001	-	-	□	□	1000	0.1
3,4,4',5'-TeCB(#81)	0.0001	-	-	-	-	1000	0.1
3,3',4,4'-TeCB(#77)	0.0001	-	-	-	-	1000	0.1
3,3',4,4',5'-PeCB(#126)	0.1	-	-	-	-	1	0.1
2',3,4,4',5'-PeCB(#123)	0.0001	-	-	-	-	1000	0.1
2,3',4,4',5'-PeCB(#118)	0.0001	-	-	-	-	1000	0.1
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	0.0001	-	-	-	-	1000	0.1
2,3,4,4',5'-PeCB(#114)	0.0005	-	-	-	-	200	0.1
2,3',4,4',5,5'-HeCB(#167)	0.00001	-	-	-	-	10000	0.1
2,3,3',4,4',5'-HeCB(#156)	0.0005	-	-	-	-	200	0.1
2,3,3',4,4',5'-HeCB(#157)	0.0005	-	-	-	-	200	0.1
3,3',4,4',5,5'-HeCB(#169)	0.01	-	-	-	-	10	0.1
2,3,3',4,4',5,5'-HeCB(#189)	0.0001	-	-	-	-	1000	0.1
TOTAL PCDD+PCDF+PCBs	-	-	35.2	<1<5<100	<1<1.4<2.35	-	2.9

仮置きした検査基準を適用した場合 <0.4<1.2<1.7

米国*: 政府への報告を求める値。OCDD、OCDF、コプラナーPCBsは基準が設定されていない。

ドイツ*: 以下の全てを満たさなければ販売することはできない。

グループ1に属する○の合計が1ng/g未満、グループ2に属する△の合計が5ng/g未満、グループ3に属する□の合計が100ng/g未満。なお、コプラナーPCBsについては基準が設定されていない。

仮置きした検査基準の妥当性を検討する上で、リスク試算に用いる農薬中ダイオキシン類の総量をどのように設定するかが問題となるが、一般に化学品の副生成物としてダイオキシン類が生成する場合には、多くの同族体等が同時に高濃度に含まれることはないことが知られており、同様の傾向は、各同族体等の濃度を毒性等量に換算した場合にも見られる。

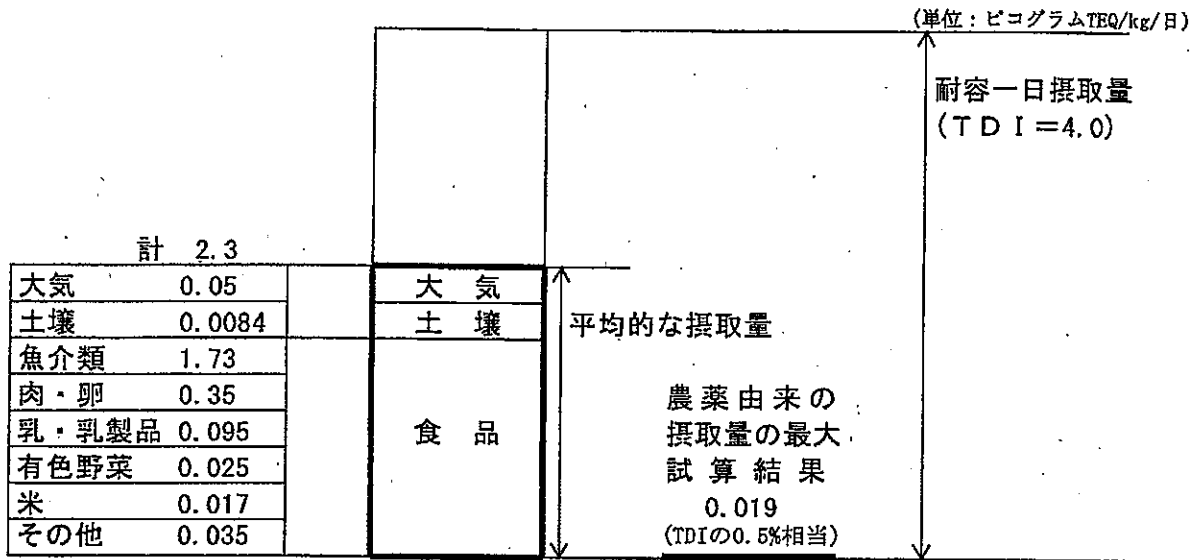
このため、過去に行われた農薬中ダイオキシン類濃度の調査結果から考察し、ダイオキシン類の検査基準を各同族体等で0.1 ng-TEQ/gとして規制した場合、農薬原体中に0.4 ng-TEQ/gのダイオキシン類が含まれる場合を想定してリスク評価を行うことで十分とした。

(2) 健康影響に関する試算

① 作物経由の総摂取量の試算

有効成分に塩素化されたベンゼン環を有する構造を持つ等の104種類の農薬のうち、作物に使用される89農薬のすべてにダイオキシン類が0.4 ng-TEQ/g存在する場合を仮定し、これらの使用された農薬がすべて残留農薬基準値まで残留しているとの想定のもとで、作物全体から総合的に摂取される農薬由来のダイオキシン類量を試算すると0.019 pg-TEQ/kg/日となり、ダイオキシン類のTDI (4 pg-TEQ/kg/日) に比べて十分低い数値となった。

図1 体重1kg当たりのダイオキシン類耐容1日摂取量及び農薬由来の摂取量の試算値

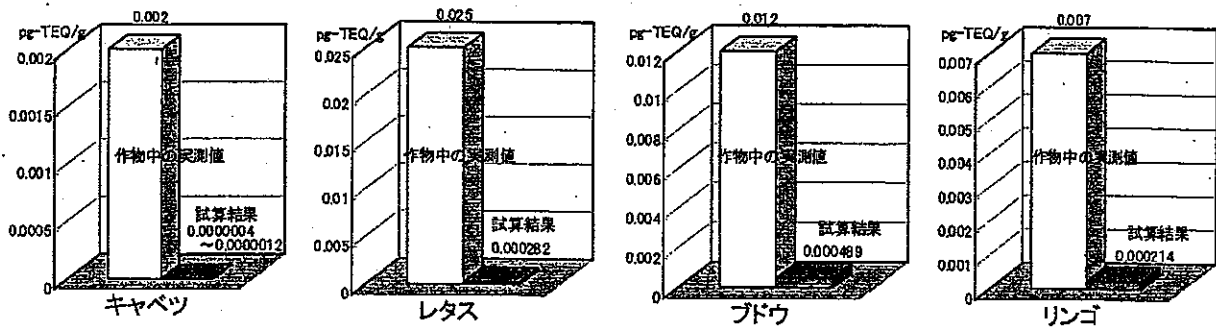


② 作物への農薬付着量に基づく試算

農薬中にダイオキシン類が0.4 ng-TEQ/g存在する場合を仮定し、当該農薬を一回散布した作物のダイオキシン類濃度を試算した。

試算の結果、作物のダイオキシン類濃度は、0.0000004~0.0000489 pg-TEQ/gとなり、いずれの場合も厚生労働省が実施した作物中ダイオキシン類の既存の調査結果と比較して十分に低い数値となった。

図2 作物中のダイオキシン類の実測値及び農薬由来の付着量の試算値

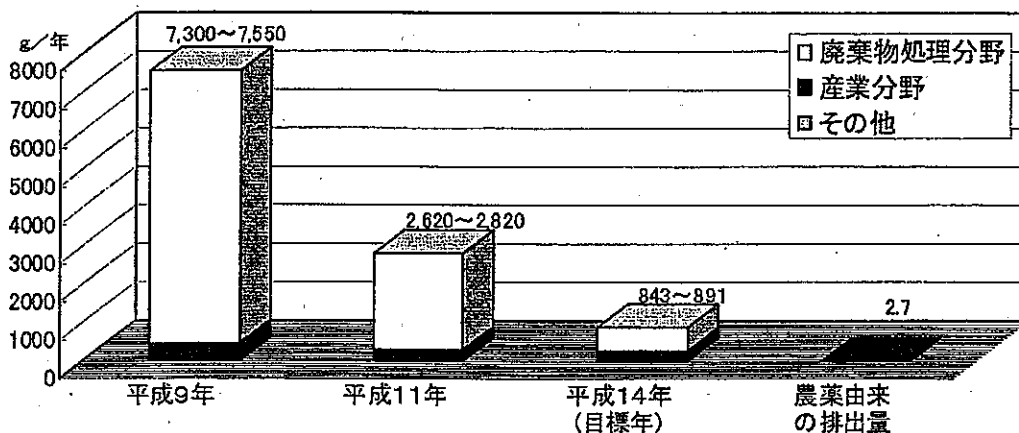


(3) 環境影響に関する試算

① 環境への排出総量

有効成分に塩素化されたベンゼン環を有する等の104農薬のすべてにダイオキシン類が0.4 ng-TEQ/g存在する場合を仮定し、農薬の年間流通量をもとに農薬に起因するダイオキシン類の環境への排出総量を試算したところ、想定される年間の排出総量は2.7 g-TEQ/年となり、我が国におけるダイオキシン類の排出総量に占める割合は極めて低いと考えられる。

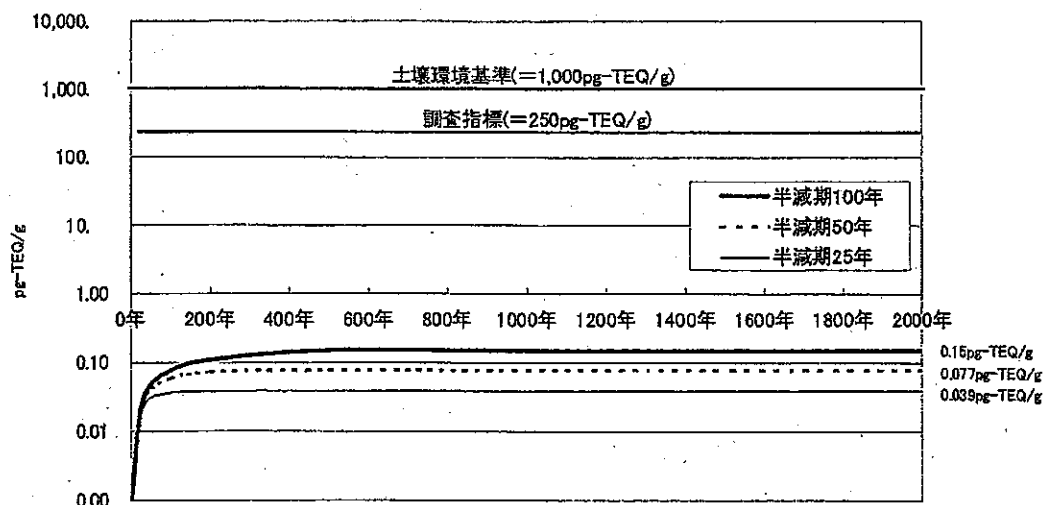
図3 我が国におけるダイオキシン類の排出量及び農薬由来の排出量の試算値



② 土壌への残留

使用する農薬にダイオキシン類が0.4 ng-TEQ/g存在する場合を仮定し、当該農薬を毎年施用し続けた場合の土壌表層へのダイオキシン類の蓄積を試算すると、土壌中ダイオキシン類濃度は土壌中ダイオキシン類の半減期が25年の場合には0.039 pg-TEQ/g、50年の場合には0.077 pg-TEQ/g、半減期が100年の場合であっても0.15 pg-TEQ/gとなる。これらはいずれもダイオキシン類の土壌環境基準値に比べて十分低い数値である。

図4 農薬に由来する土壌中ダイオキシン類濃度の試算結果



5. 農薬中ダイオキシン類の検査基準

以上の試算の結果、農薬中ダイオキシン類の検査基準は、全ての同族体等について毒性値0.1 ng-TEQ/gに対応する濃度とし、検査においては、すべての同族体等がこの数値を下回ることを確認することとすることで、人の健康影響及び環境影響を未然に防止することが可能と考えられる。

個々の同族体等の具体的な検査基準は表2のとおりとなる。

表2 農薬中ダイオキシン類の検査基準

	検査基準 (ng/g)	毒性等量 (ng-TEQ/g)	(参考) WHO-TEF (1998)
2,3,7,8-TeCDD	0.1	0.1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0.1	0.1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	10	0.1	0.01
OCDD	1000	0.1	0.0001
2,3,7,8-TeCDF	1	0.1	0.1
1,2,3,7,8-PeCDF	2	0.1	0.05
2,3,4,7,8-PeCDF	0.2	0.1	0.5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	1	0.1	0.1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	1	0.1	0.1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	1	0.1	0.1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	1	0.1	0.1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	10	0.1	0.01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	10	0.1	0.01
OCDF	1000	0.1	0.0001
3,4,4',5-TeCB(#81)	1000	0.1	0.0001
3,3',4,4'-TeCB(#77)	1000	0.1	0.0001
3,3',4,4',5-PeCB(#126)	1	0.1	0.1
2',3,4,4',5-PeCB(#123)	1000	0.1	0.0001
2,3',4,4',5-PeCB(#118)	1000	0.1	0.0001
2,3,3',4,4'-PeCB(#105)	1000	0.1	0.0001
2,3,4,4',5-PeCB(#114)	200	0.1	0.0005
2,3',4,4',5,5'-HeCB(#167)	10000	0.1	0.00001
2,3,3',4,4',5-HeCB(#156)	200	0.1	0.0005
2,3,3',4,4',5'-HeCB(#157)	200	0.1	0.0005
3,3',4,4',5,5'-HeCB(#169)	10	0.1	0.01
2,3,3',4,4',5,5'-HeCB(#189)	1000	0.1	0.0001