

秋田県産米の残留農薬に関する調査

松田恵理子 武藤 倫子 小沢喬志郎*¹ 佐野 健*¹

県産米の安全性を確保するために、県内で水稻栽培に使用されている農薬と食品衛生法に基準が設定されている農薬について、ガスクロマトグラフィー（GC）による玄米の一斉分析法の検討を行った。

その結果、52農薬（異性体、代謝物を含めて61項目）について良好な回収率が得られた。平成8年～平成10年の県産玄米47検体について、今回検討した一斉分析法により残留農薬を検査した結果、検出された農薬はフサライドのみで、検出範囲は0.005～0.056ppm、検出率は44.7%であった。その他51農薬（60項目）は検出されなかった。

キーワード：玄米、残留農薬、フサライド、一斉分析法

I はじめに

秋田県は北海道、新潟県に次ぐ米の生産県である。

1995年の新食糧法の施行以来、自主流通米が増えており、残留農薬検査を実施し、安全性を確保したうえで出荷している生産者組合もある。依頼検査の増加に備えて、迅速な検査態勢の確立が課題となっている。

一方、食品衛生法では平成4年の残留農薬基準の大幅改正以来、毎年基準が追加されてきた。米の残留農薬基準も改正時には30農薬であったが、平成11年には108農薬に増えた。食品衛生法に従えば、108農薬を分析するには56種の分析法を実施する必要がある。また、平成8年度の調査では、県内で水稻栽培に使用されている農薬は殺虫剤26農薬、殺菌剤31農薬、除草剤33農薬の合計90農薬であった。これらを考慮して玄米の残留農薬分析を実施すると、時間、コスト共に膨大になる。そこで、当所では、食品衛生法で基準が設定されている農薬に県内で水稻栽培で使用されている農薬を加え、玄米の残留農薬のガスクロマトグラフィー（GC）による一斉分析法を検討した。さらに、県産の玄米について、検討した分析法により残留農薬検査を実施したので、その検査結果と併せて概要を報告する。

II 方 法

1. 添加回収試験

1) 検討対象農薬

以下の①～②を対象農薬とした。①食品衛生法に基準が定められている農薬のうち一斉分析が可能と考えられる42農薬（49項目）②平成8年度県内における水稻栽培用農薬の販売量調査から、農薬成分濃度を乗じて成分量

を算出し、そのうち使用量が多いもので、一斉分析が可能と考えられる24農薬（27項目）、合計66農薬（76項目）を検討対象とした。

分析系統別では後述の表-3に示すとおり、有機塩素系農薬・ピレスロイドが9農薬（16項目）、有機リン系農薬が25農薬（26項目）、有機窒素系農薬32農薬（34項目）である。

2) 分析方法

図-1により行った。

3) 試薬

① 農薬標準品

和光純薬工業(株)、林純薬工業(株)、リーデル・デ・ヘーン社製

② 有機溶媒

和光純薬工業(株)製残留農薬試験用

③ ミニカラム他

Sep-Pak プラスフロリジル（Waters 社製）

Sep-Pak Vac シリカゲル 5g（Waters 社製）

ボンドエルート Jr SAX 1000mg（バリアン社）

ボンドエルート Jr PSA 1000mg（バリアン社）

5%含水シリカゲル（キーゼルゲル60、和光純薬工業(株)に5%含水させたもの）

4) 装置

GC/MS：Hewlett Packard 社製 5890 II/5971 A

GC/ECD：Hewlett Packard 社製 5890 II

GC/FPD：Hewlett Packard 社製 6890

GC/NPD：Hewlett Packard 社製 6890

*¹ 現横手保健所

図-1 玄米の残留農薬分析法

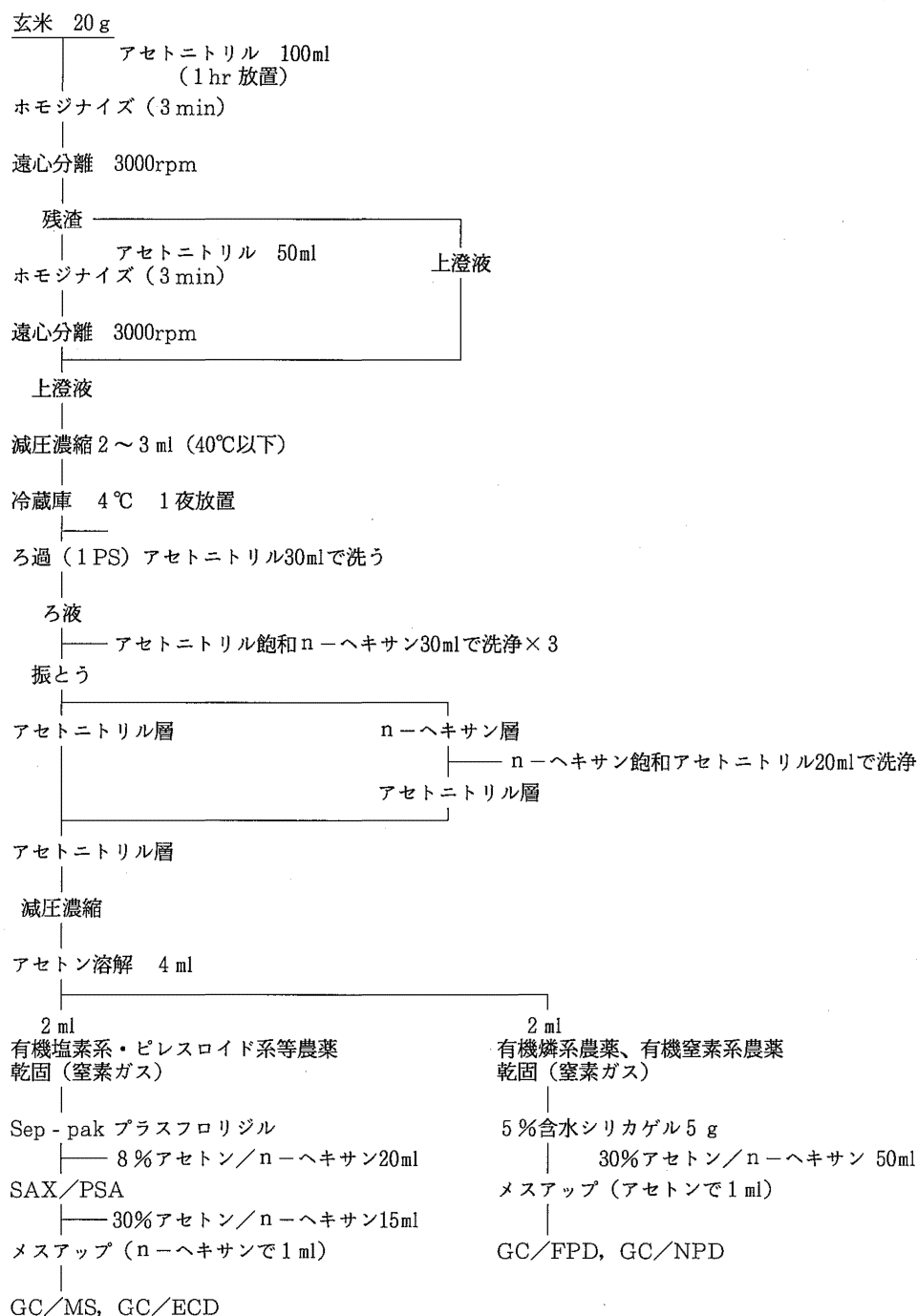
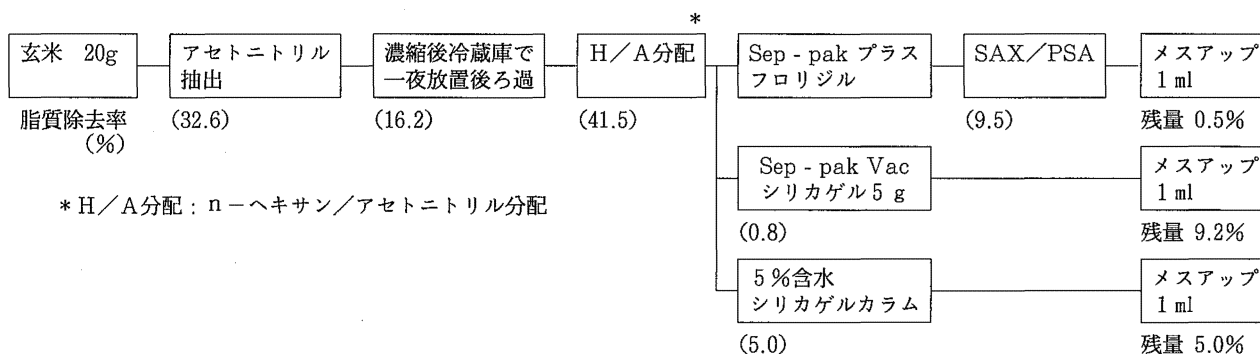


図-2 抽出、精製の各段階における脂質除去率と脂質残量



2. 玄米の残留農薬検査

1) 試料

平成8年度県産玄米17検体、平成9年度県産玄米15検体、平成10年度県内県産玄米15検体の計47検体である。

III 結果と考察

1. 一斉分析法の検討

玄米についてはすでにいくつかの一斉分析方法が示されている^{1)~5)}が、それぞれ一長一短である。簡易、迅速性を重要視すれば検出下限値が高くなったり、どの測定機器を使用するかで感度が異なり、求められる精製度合も異なる。今回はゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) を用いずにミニカラム、オープンカラムを用いて妨害物質を除去、精製し、試料から試験溶液の濃縮倍率を10倍とし、検出下限値を低くすることを検討した。

玄米は野菜、精白米等に比較して脂質が多く、GCにより残留農薬分析をする場合、主に脂質中の脂肪酸が妨害物質となり^{6), 7)}、野菜等と同様の方法で分析することはできない。そこで我々は、まず妨害物質である脂質—特に脂肪酸—の除去について検討した。玄米の脂質量と

構成脂肪酸量及びその融点を表-1に示した。残留農薬迅速分析法¹⁾では玄米に水を加えてアセトン抽出しているが、玄米から直接アセトニトリル100ml、50mlで抽出することで、脂質の抽出量を減らした。さらに、融点の高いパルミチン酸 (C₁₆) とオレイン酸 (C_{18:1}) を凝固させて除去するために、抽出液を約2mlに濃縮し、4℃で一夜放置し、脂肪酸を析出させてから液層分離ろ紙でろ過し、アセトニトリル30mlで洗浄した。アセトニトリル層をアセトニトリル飽和n-ヘキサン30mlで3回洗浄した後、濃縮し、アセトンで4mlにした。

これの2mlを採り、有機塩素系農薬・ピレスロイド一斉分析の精製用溶液とした。濃縮乾固後、Sep-Pak プラスフロリジルに少量の8%アセトン/n-ヘキサン (A/H) で付加し、8%A/H20mlで溶出した。2mlまで濃縮後 SAX/PSA に付加し、フサライドの溶出率を高めるために30%A/H15mlで溶出した。これを濃縮し、n-ヘキサンで1mlとし、有機塩素系農薬・ピレスロイド用試験溶液とした。精製の状況を確認するため、脂肪除去率、脂肪残量及びGC/MSのトータルイオンクロマトグラム (TIC) を測定した。抽出、精製の各段階での脂肪除去率及び試験溶液中の脂肪残量を図-2に

表-1 玄米の脂肪量、脂肪酸量及び融点

単位: g/100g (%)

脂肪量	脂 肪 酸				
	C ₁₆ (パルミチン酸)	C _{18:1} (オレイン酸)	C _{18:2} (リノール酸)	その他脂肪酸	脂肪酸総量
3.0	0.575 (22.2)	0.886 (34.2)	0.956 (36.9)	0.173 (6.7)	2.59 (100.0)
融点 (°C)	63~64°C	39°C	-5°C	—	—

* 四訂食品成分表より

表-2 GC 測定条件

	GC/MS	GC/ECD
	GC/NPD	GC/FPD
カラム	Ultra-20.2mm×25m, 0.11μm	chlompak cp sil 5 CB0.25mm×30m, 1.0μm
昇温条件	70°C (2 min) -30°C/min-140°C-20°C/min -180°C-5°C/min-300°C (2.67)	70°C (2 min) -30°C/min-140°C-10°C/min -210°C-4°C/min-300°C (10.17)
注入口	250°C	250°C
検出器	280°C	250°C
キャリアーガス	He 10 psi (70°C)	He 13 psi (70°C)
その他のガス		N ₂ 60ml/min (メイクアップガス)
注入量	1 μl (スプリットレス)	1 μl (スプリットレス)
その他	イオン化法: EI	
カラム	HP-5 0.32mm×30m, 0.25μm	HP-5 0.32mm×30m, 0.25μm
昇温条件	60°C (1 min) -25°C/min-170°C-5°C/min-200°C -4°C/min-240°C-15°C/min-300°C (2.10)	60°C (1 min) -25°C/min-170°C-5°C/min-200°C -4°C/min-240°C-10°C/min-300°C (2.10)
注入口	200°C	250°C
検出器	290°C	200°C
キャリアーガス	He 8.7 psi (60°C)	He 8.7 psi (60°C)
その他のガス	H ₂ 3.0ml/min Air 60ml/min He 10.0ml (メイクアップガス)	H ₂ 75ml/min Air 100ml/min
注入量	1 μl (スプリットレス)	1 μl (スプリットレス)
その他		

示した。脂肪は抽出、精製の各段階で重量法により測定し、食品成分表の値を元に除去率及び残留量を算出した。n-ヘキサン/アセトニトリル分配(H/A分配)までに約90%の脂肪が除去された。有機塩素系農薬・ピレスロイドの場合は Sep - pak プラスフロリジルと SAX/PSA 処理することで、脂肪がほとんど除去され、試験溶液中の脂肪残留量も0.5%と少なかった。試験溶液の GC/MS の TIC をみると、脂肪酸がほとんど除去されており、主な妨害成分の C₁₆、リノール酸 (C_{18:2}) は確認されなかった (図-3)。

残りの 2 ml を有機燐系・窒素系農薬の精製用溶液とした。有機燐系・窒素系農薬の場合は妨害物質が多く、カラムへ負荷量が多いと考えられたので、Sep - Pak Vac シリカゲル 5 g と 5% 含水シリカゲルオープンカラムについて検討した。後者の試験溶液で脂肪残量が 5.0% と少なかった。また、それぞれの GC/MS の TIC を比較する (図-4、5) と 5% 含水シリカゲルオープンカラム処理で C₁₆ がほとんど含まれておらず、C_{18:1} 量も 1/2 であったことから、5% 含水シリカゲルオープン

カラムの方を採用し、有機燐系・窒素系農薬の精製用溶液 2 ml を 5% 含水シリカゲル 5 g に付加し、30% A/H 50 ml で溶出した。これを濃縮し、アセトンで 1 ml とし、有機燐系・窒素系農薬の試験溶液とした。

2. GC 測定条件

表-2 に GC 測定条件を示した。GC/MS は分析時間を短くするために薄膜 (0.11 μm) を使い、GC/ECD は検出器の感度が高いため、分離を良くするために厚膜 (1.0 μm) のカラムを用いた。GC/FPD、GC/NPD は微極性カラム (HP-5) を用いた。

3. 添加回収試験

添加回収試験結果を表-3 に示した。添加回収試験は玄米 20 g に各系列の農薬混合標準液 (2 ppm アセトン溶液) を 1 ml 加え、今回検討した分析法 (図-1) により試験溶液を作成した。その結果、回収率が 60%~120% の農薬を一斉分析に採用した。回収率が 60% 未満の TP N、トリクロルホン、モノクロトホス、チオメトン、テルブホス、カルボフラン、エスプロカルブ、ジメタメトリン、ベンディメタリン、トリシクラゾール、カルボスルファン、トリフルミゾール、モリネート、シメトリンの 14 項目と 120% 以上のペンシクロンについては一斉分析から除外した。その他の 61 項目については良好な回収率が得られた。

4. 残留農薬実態調査

平成 8~10 年度の県産玄米 47 検体について一斉分析が可能となった 61 項目の残留農薬検査を実施した。その結果、検出されたのは食品衛生法に基準がないフサライドのみで、その他 60 項目はすべて不検出であった。フサライドの年度毎の検出状況、検出範囲は表-4 に示すとおりである。検出状況、検出範囲は年毎にやや低くなる傾向があるが、全体で検出率 44.7% (21/47)、検出範囲は 0.005~0.056 ppm (検出限界 0.005 ppm) であった。フサライドは食品衛生法に基準が定められていないが、農

図-3 Sep - Pak プラスフロリジル-SAX/PSA 処理後の GC/MS の TIC

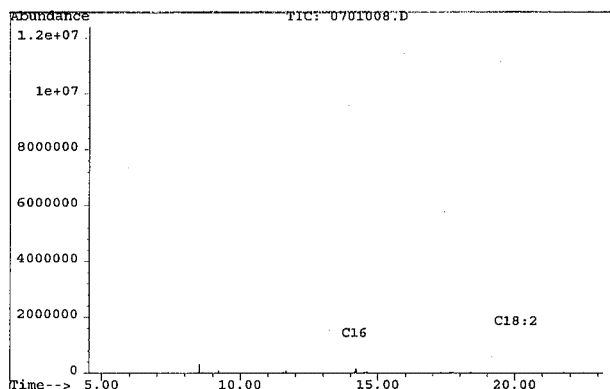


図-4 Sep - Pak Vac シリカゲル 5 g 処理後の GC/MS の TIC

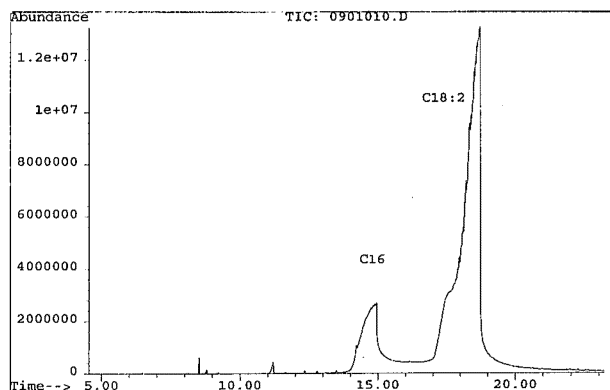
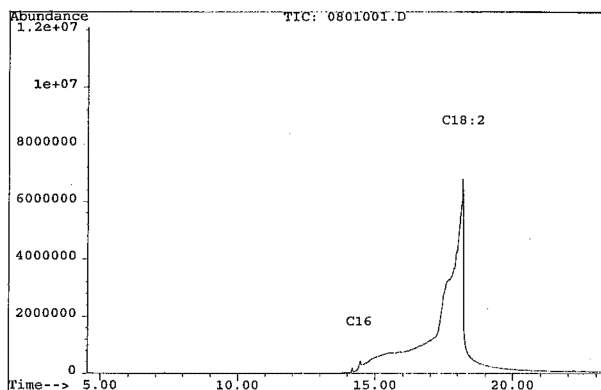


図-5 5% 含水シリカゲルオープンカラム処理後の GC/MS の TIC



表－３ 検討対象農薬と回収率

有機塩素系農薬・ピレスロイド他				有機燐系農薬				有機窒素系農薬			
No.	農 薬 名	区分	回収率(%)	No.	農 薬 名	区分	回収率(%)	No.	農 薬 名	区分	回収率(%)
1	α-BHC	◎	94.7	1	DEP	◎ *	31.4	1	プロパモカルブ	◎	62.5
2	β-BHC	◎	96.6	2	モノクロトホス	*	26.0	2	モリネート	◎ *	54.5
3	γ-BHC	◎	97.2	3	ジメトエート	*	75.7	3	プロボキスル	*	87.7
4	δ-BHC	◎	102.1	4	ダイアジノン	◎ *	63.9	4	ベンシクロン	*	143.3
5	TPN	*	21.4	5	イプロフェンホス	*	98.5	5	カルボフラン	*	37.3
6	アルドリリン	◎	85.3	6	クロルピリホスメチル	*	96.3	6	メトリブジン	◎	72.3
7	ディルドリン	◎	93.2	7	MEP	◎ *	97.2	7	シメトリン	*	43.1
8	エンドリン	◎	91.9	8	マラチオン	◎ *	101.4	8	エスプロカルブ	◎	25.0
9	pp'-DDD	◎	96.5	9	フェンチオン	◎ *	73.4	9	チオベンカーブ	◎ *	67.1
10	op'-DDD	◎	92.0	10	クロルピリホス	◎	84.1	10	ジメタメトリン	*	33.0
11	pp'-DDT	◎	92.0	11	フェントエート	◎ *	98.2	11	ベンディメタリン	◎	0
12	ベルメトリン	*	89.9	12	エディフェンホス	◎ *	94.3	12	ジメビペレート	*	76.2
13	エトフェンブロックス	◎ *	113.0	13	ビリダフェンチオン	*	87.3	13	ブタクロール	*	81.7
14	デルタメトリン	◎	94.7	14	ビペロホス	*	75.5	14	プレチラクロール	◎ *	85.1
15	フサライド	*	92.4	15	ジクロルボス	◎	70.7	15	ビリブチカルブ	◎ *	65.9
16	pp'-DDE	◎	84.7	16	エトプロホス	◎	103.1	16	ホスメット	*	94.0
◎食品衛生法に基準が設定されている農薬 *県内で水稻栽培用に販売されている農薬				17	チオメトン	◎	26.9	17	メフェナセツト	◎ *	99.1
				18	テルブホス	◎	37.4	18	ベンフラカルブ	*	91.3
				19	エトリムホス	◎	72.2	19	メトルカルブ	*	89.0
				20	パラチオンメチル	◎	102.9	20	イソプロカルブ	◎	84.3
				21	ビリミホスメチル	◎	88.2	21	フェノブカルブ	◎ *	91.1
				22	パラチオン	◎	100.1	22	ベンダイオカルブ	◎	98.1
				23	プロパホス	*	70.5	23	トリフルミゾール代謝物	*	71.9
				24	ブタミホス	◎ *	70.9	24	ビロキロン	*	83.8
				25	プロパホススルホン	*	79.1	25	ビリミカーブ	◎	74.9
				26	EPN	◎	94.1	26	NAC	◎ *	66.3
								27	メトラキシル	*	76.0
								28	トリフルミゾール	*	22.7
								29	トリシクラゾール	◎	0
								30	フルトラニル	◎ *	76.6
								31	ブプロフェジン	*	88.2
								32	メプロニル	◎ *	76.6
								33	イプロジオン	◎	95.0
								34	カルボスルファン	*	14.0

表－４ 県産米のフサライド検出状況

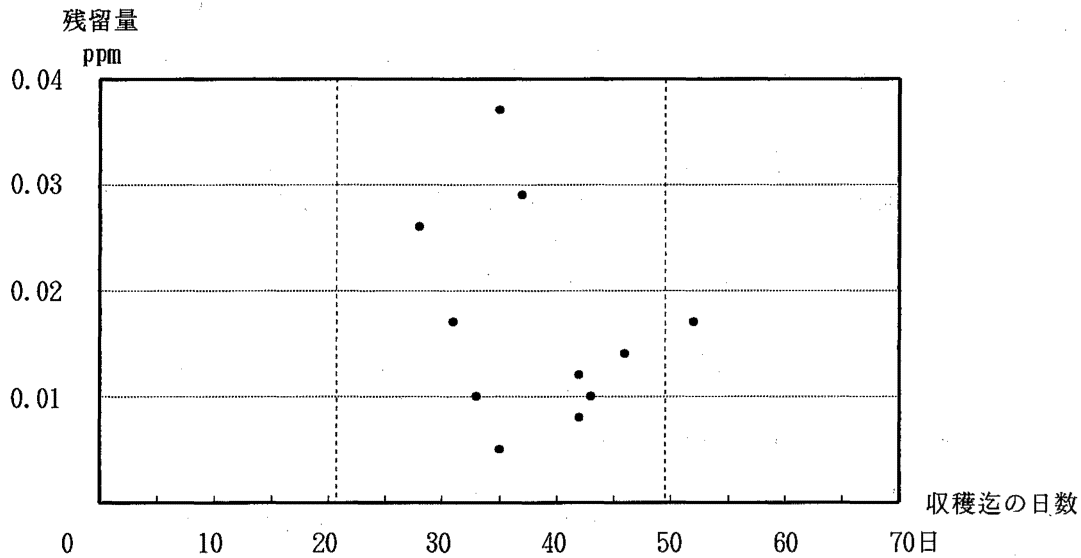
	検出状況％ (検出数／検体数)	検出範囲 (ppm)	平 均 (ppm)
平成８年度県産玄米	58.8 (10／17)	0.007～0.056	0.0149
平成９年度県産玄米	40.0 (6／15)	0.010～0.037	0.0076
平成10年度県産玄米	33.3 (5／15)	0.005～0.026	0.0038
全体	44.7 (21／47)	0.005～0.056	0.0091

薬登録保留基準（環境庁）では玄米の残留基準が1.0 ppmとされている。検出範囲はこの1／10以下の低レベルであった。また、フサライドが検出された玄米を搗精度91％に精米する（いわゆる精白米）と、残留量はすべて玄米時の1／10以下となった。さらに、ADI（1日摂取許容量、環境庁土壌農薬課による）は0.04mg/kg体重/dayであり、体重50kgの人の場合は2 mg/dayとなる。平成8年度県民栄養調査の結果⁸⁾では、一人1日平均精米約200 gを食べており、1日摂取量は平均値で計算すると0.0018mgとなる。今回調査した玄米のフサライド含量レベルは、推定によるフサライド一日摂取量ADIと比較して1／1000オーダーの低レベルであった。

5. 残留量と農薬使用状況

平成8年度産玄米からフサライドが検出されたので、平成9年度、平成10年度はフサライド散布日、収穫日を併せて調査した。フサライド残留量と散布後収穫までの日数を図－6に示した。農薬安全使用基準（農水省）に基づいた秋田県農作物病害虫・雑草防除基準によると、フサライドは収穫日の21日前までに散布することとされており、この期間内に収穫したものはなく、適正に散布されていたと考えられる。フサライド残留量は散布後収穫までの日数が長くなるほど低下する傾向がみられた。また、散布後収穫までの平均日数は49.9日で、これを越えてから収穫した玄米ではほとんど残留が見られなかった。

図-6 フサライド残留量と散布後収穫迄の日数



IV おわりに

玄米の一斉分析法を検討した結果、52農薬（61項目）についての同時分析が可能であり、回収率も良好であった。

県産の玄米について、今回の一斉分析法で残留農薬を検査した結果、食品衛生法に基準がある農薬は検出されなかった。検出されたのはフサライドのみで、検出範囲は総て農薬登録保留基準の1/10以下のレベルであり、推定によるフサライド一日摂取量を算出してみるとADIの1/1000以下の低レベルであった。

今後、高速液体クロマトグラフ（LC）を用いた一斉分析を追加検討することで、一斉分析法での測定可能農薬を増やしていく予定である。

V 文 献

- 1) 厚生省生活衛生局長通知. 残留農薬迅速分析法, 衛化43号, 平成9年4月8日.
- 2) 残留農薬迅速分析法検討委員会. 残留農薬分析法の解説(1). 食品衛生研究, 1997; 47(5): 27-41.
- 3) 残留農薬迅速分析法検討委員会. 残留農薬分析法の解説(2). 食品衛生研究, 1997; 47(6): 27-41.
- 4) 平原嘉親, 他. GC, GC/MSによる輸入精米および玄米中の各種農薬の簡便、迅速な同時分析法の検討. 食品衛生研究, 1996; 46(3): 73-86.
- 5) 糸山智子, 他. GC法による玄米中の各種農薬の簡易、迅速な系統分析. 食品衛生学雑誌, 1995; 36(4): 516-524.
- 6) 外海泰秀, 他. ガスクロマトグラフィーによる食品中の9種トリアジン系除草剤の同時分析法. 衛生化学, 1988; 34(5): 421-429.
- 7) 茶谷祐行, 他. GC/MSによる農産物中残留農薬の一斉分析法の検討(Ⅱ)-大豆、玄米-. 京都府保健環境研究所年報, 1998; 第43号.
- 8) 秋田県福祉保健部保健衛生課監修. 県民の健康と食生活に関する調査報告書(平成8年度).