

## 奈良県産水稲 (玄米) における残留農薬と農薬の使用条件

谷川 元一・西村 憲三

Pesticide Residue on Brown Rice Produced in Nara Prefecture and the Conditional Uses of Pesticides.

Motokazu TANIGAWA and Kenzo NISHIMURA

### Summary

The relation between pesticide residue and the conditional uses of pesticides were examined on brown rice produced in Nara prefecture from 1997 to 1999. The numbers of samples and pesticides were 62 and 73, respectively, and a type of number of pesticides analyzed on samples was 35 (insecticides 12, fungicides 11, herbicides 12). The pesticide residue on all samples didn't exceed the tolerance for pesticide residue, and their safety was confirmed. Residue of BPMC, MEP, EDDP, etofenprox, isoprothiolane and mepronil were detected, however the other 29 pesticides were below the detectable level (0.01ppm). BPMC, MEP, EDDP, isoprothiolane and mepronil were detectable only when they were used after the heading time. So, it was suggested that the use after the heading time greatly influenced the presence of pesticide residue. On the other hand, buprofezin, diazinon, dimethylvinphos, fenthion, IBP, ftharide pyroquilon and tricyclalole were undetected though they were used after the heading time. The pesticides, except etofenprox, did, not reach the detectable level when they were used before the heading time.

**Key words :** brown rice, pesticide residue, safety, heading time

近年、消費者は、食品への安全性指向から、農作物中に残留する農薬 (残留農薬) に対して高い関心を持っている。しかし、残留農薬を公表した資料は極めて少なく<sup>1, 2)</sup>、それが消費者の農作物にいたく不信感の原因の1つになっている。一方、農薬を使用する生産者も、自らが栽培する農作物中の残留農薬に対し高い関心を持っているが、現状では、その実態を容易に知ることはできない。

今回、奈良県内で最も栽培面積が広く、生産量も多い水稲 (玄米) で、残留農薬の実態を明らかにし、安全性を確認する目的で調査を実施した。また、残留農薬を把握する上で、その使用条件との関係を明らかにすることが有効である。しかし、水稲では、試験的に実施したものが報告されているだけであり<sup>3, 7, 8)</sup>、生産者が実際に圃場を管理し、使用した農薬について報告されたものはない。このため、これも併せて検討した。

なお、本研究の遂行において、中 郁子氏、下西佳子氏、杉村琴世氏、土井正彦専門技術員、西尾和明総括研究員には多大な援助と協力を得た。また、生産者の方々にもご協力を願った。記して深謝する。

### 材料および方法

#### 1. 生産者の選定

農林水産省食糧事務所奈良事務所が実施している農作物安全対策業務の対象となっている生産者から、任意に抽出した。

#### 2. 試料の採取および使用農薬の把握

平成9年度には、収穫の7日前から当日にかけて生産者の圃場で稲穂を採取し、奈良県農業技術センターに持ち帰った。乾燥後、脱穀し、玄米を得た。水稲の耕種概要および農薬の使用状況につ

いては、聞き取りによって調査した。

平成10年度および11年度には、予め生産者にビニル袋を送付し、生産者が収穫、乾燥、脱穀した後、玄米の状態です約100gを郵便で当技術センターに返送してもらった。同時に、水稻の耕種概要および農薬の使用状況をアンケートによって調査し

た。

### 3. 玄米中の残留農薬分析

#### 1) 調査農薬

生産者が使用した農薬で、かつガスクロマトグラフ質量分析器で測定可能な農薬の中から選択した(第1表)。

第1表 玄米における農薬の残留濃度

Table 1. Pesticide residue on brown rice

用途	農薬成分名	基準値*1 (ppm)	試料数	残留濃度			
				0.01ppm未満 試料数	0.01ppm以上 試料数*2 範囲(ppm)		
殺虫剤	BPMC	1.0	62	50	12	0.01~0.37	
	EPN	0.1	44	44			
	MEP	0.2	62	61	1	0.03	
	MIPC	0.5	62	62			
	エトフェンプロックス	0.5	62	60	2	0.04~0.07	
	カルボスルファン	0.2	20	20			
	ジメチルビンホス	0.1	62	62			
	ダイアジノン	0.1	62	62			
	ピリダフェンチオン	0.05	18	18			
	フェンチオン	0.05	38	38			
	プロフェジン	0.3	62	62			
	ベンフラカルブ	0.2	44	44			
	殺菌剤	EDDP	0.2	62	56	6	0.01~0.04
		IBP	0.2	62	62		
TPN		—	18	18			
イソプロチオラン		2.0	44	43	1	0.13	
トリシクラゾール		3.0	44	44			
ピロキロン		0.2	38	38			
フサライド		1.0	62	62			
プロクロラズ		—	18	18			
プロベナゾール		0.5	18	18			
メトラキシル		0.1	18	18			
メプロニル		2.0	62	60	2	0.16~0.22	
除草剤	ACN	0.03	18	18			
	エスプロカルブ	0.1	38	38			
	オキサジアゾン	—	24	24			
	ジメタメトリン	0.1	18	18			
	シメトリン	0.05	42	42			
	ジメピペレート	0.03	38	38			
	チオベンカルブ	0.2	62	62			
	ピフェノックス	0.1	18	18			
	ピリプチカルブ	0.1	44	44			
	ブタクロール	—	24	24			
	プレチラクロール	0.1	62	62			
	メフェナセット	0.1	62	62			

\*1: 基準値は残留農薬基準または農薬登録保留基準。(-)は基準値なし。 \*2: 空欄はゼロ。

## 2) 農薬の抽出および精製

平成9年と10年度には、農薬安全使用推進・啓発事業簡易同時分析技術確立事業報告書<sup>4)</sup>に従い、ケイソウ土カラムで抽出した後、シリカゲルミニカラムによって精製した。

平成11年度には小川ら<sup>3)</sup>の方法に従い、乾式抽出した後、GPCによって精製した。

## 3) 農薬の測定

前述の方法によって得た試料液をガスクロマトグラフ法 (GC: HP製HP-6890, 検出器: 質量分析器: 日本電子製JMS-AM II 15, スキャンモード) で測定した。なお、検出された農薬については、マススペクトルによって同定した。

本分析法による農薬の回収率は70%以上であり、検出限界は0.01ppmであった。

## 結果および考察

農産物中の残留農薬について、それが僅かでも残留していれば危険であるという誤った認識が社会的に広くある。しかし、農薬の安全性に関しては登録時に厳重な審査が実施され、人間が生涯にわたって摂取することが許される量が決定されている<sup>6)</sup>。残留が認められている農薬量は、食品中の濃度(残留農薬基準および農薬登録保留基準)で設定されており、水稻では玄米として決められている。

今回、奈良県で生産された玄米中の残留濃度を調査した。その試料数は平成9年度24点、平成10年度20点、平成11年度18点の合計62点であり、農薬数は平成9年度22、平成10年度24、平成11年度27の合計73、成分数で35であった。その全てについて、玄米中の残留農薬が基準値を超えるものはなく、安全性については全く問題がなかった(第1表)。また、検出されたのはBPMC, MEP, エトフェンプロックス, EDDP, イソプロチオランおよびメプロニルの6農薬で合計24例あったが、BPMCの基準値1ppmに対し0.37ppmであった1例を除き、約7割が基準値の10分の1以下、残りが5分1以下であった。また、残留農薬が何れも検出限界(0.01ppm)未満であった試料も6割以上あった。

島ら<sup>7)</sup>は残留農薬米を意図的に栽培し、精製

による消長を報告している。玄米を白米に精米することで、農薬濃度は2分の1から10分の1に減少し、さらに、洗米および炊飯によって6分の1から8分の1以下に減少するというものであった。また、石井<sup>3)</sup>は玄米を白米とヌカに分けて残留農薬の分布を調べたところ、ヌカに70~90%含まれることを報告している。これらのことから、今回農薬が検出された玄米についても、実際に食される白米の炊飯後の状態では、さらに大幅に農薬濃度が低下するものと推測される。

次に、残留農薬について、使用時期との関係を検討する。金澤<sup>8)</sup>は、玄米の場合、野菜や果実のように農薬散布後から収穫までの経過日数が短い試料ほど残留量が高くなる傾向はなく、むしろ収穫30~50日前の散布が最も高い残留をもたらし傾向があると述べている。よってここでは、収穫50日前後に当たる出穂期を基準として考える。また、農薬の残留しやすさの目安として、実際にその農薬を使用した生産者数に対し、農薬が検出された試料の割合(以下、検出割合)を調査した(第2表)。

まず、殺虫剤12農薬の中で検出されたのは、BPMC, MEPおよびエトフェンプロックスの3農薬であった。

BPMCは本田で使用されていた。その検出割合は37.5%で今回調査した農薬の中で最も高く、BPMCは残留しやすい農薬であった。また、出穂期前に使用した生産者20名の中で、出穂期以降も使用した生産者7名を除いた、すなわち、出穂期前にだけ使用した生産者13名の試料からは検出されなかった。一方、出穂期以降に使用した生産者19名中12名の試料で検出され、出穂期以降の使用がその残留に大きく影響していた。

MEPは種子消毒、育苗および本田で使用されていた。出穂期以降に使用した生産者は3名で、その1名の試料から検出された。金澤<sup>8)</sup>はMEPの場合、残留量は粉剤<水和剤<乳剤の順になるものが多いと述べている。今回の検出された試料の生産者は乳剤を使用しており、他の検出されなかった試料の生産者は粉剤を使用していた。また、出穂期前に使用された場合には、剤型に関係なく、検出されなかった。

第2表 農薬の使用条件と残留割合

Table 2. The conditional use and residue ratio of pesticide

用途	農薬成分	使用した生産者数(人) *1				合計*3	0.01ppm以上残留 した試料数*4	検出割合*5 (%)	
		種子消毒	育苗	本田					
				出穂期前*2	出穂期以降				
殺虫剤	BPMC			20(13)	19	32	12	37.5	
	EPN			7		7			
	MEP	36	2	4	3	37	1	2.7	
	MIPC			8		8			
	エトフェンプロックス		7	6	1	13	2	15.4	
	カルボスルファン		2			2			
	ジメチルピホス			4(2)	7	9			
	ダイアジノン			13(12)	2	14			
	ピリダフェンチオン			1		1			
	フェンチオン			16(15)	7	22			
	プロフェジン			6(5)	3	8			
	ベンフラカルブ		18	2		18			
	殺菌剤	EDDP		2	13(12)	13	25	6	24.0
		IBP			16(13)	6	19		
TPN		1				1			
イソプロチオラン				5	1	6	1	16.7	
トリシクラゾール				6(3)	6	9			
ピロキノン				15(14)	1	15			
フサライド				3	1	4			
プロクロラズ		6				6			
プロベナゾール			7			7			
メトラキシル			3			3			
除草剤	メプロニル			3(2)	7	9	2	22.2	
	ACN			4		4			
	エスプロカルブ			4		4			
	オキサジアゾン			2		2			
	ジメタメトリン			1		1			
	シメトリン			1		1			
	ジメピペレート			2		2			
	チオベンカルブ			23		23			
	ビフェノックス			1		1			
	ピリプチカルブ			2		2			
	ブタクロール			1		1			
	プレチラクロール			9		9			
	メフェナセット			2		2			

\*1,4,5:空欄はゼロ。 \*2:括弧がある場合は、出穂期前と出穂期以降で使用の重複があることを示し、括弧内に出穂期前だけの使用者数を記した。 \*3:合計は重複を除いた数。 \*5:農薬を使用した生産者の合計に対し、農薬が検出された試料数の割合。

エトフェンプロックスは育苗および本田で使用されていた。検出されたのは、出穂期の前あるいは後に乳剤で使用した生産者2名の試料であった。出穂期の前後でも、粒剤あるいは粉剤の場合には検出されなかった。このことから、エトフェンプロックスもMEPと同様、剤型によって残留量の影響されることが示唆された。

次に、殺菌剤11農薬の中で検出されたのは、EDDP、イソプロチオランおよびメプロニルの3農薬であった。

EDDPは育苗および本田で使用されていた。その検出割合は24.0%で、BPMCに次いで高かった。出穂期前に使用した生産者13名の中で、出穂期前にだけ使用した生産者12名の試料からは何れも検出されなかったが、出穂期以降に使用した生産者13名中6名の試料から検出され、出穂期以降の使用がその残留に大きく影響していた。

イソプロチオランは本田で使用されていた。検出されたのは、使用時期が出穂期以降であった生産者1名の試料であった。出穂期前に使用した生

産者の5名の試料からは検出されなかった。

メプロニルの検出割合は22.2%で、BPMC、EDDPに次いで高かった。出穂期以降に2回使用した生産者が3名いたが、それらの2名の試料から検出された。一方、出穂の前後で使用回数1回の生産者が6名いたが、それらの試料からは検出されなかった。

水稻における農薬とその使用時期について、金澤<sup>8)</sup>は収穫30~50日前の散布が玄米中で最も高い残留を示す傾向があることを述べ、反対に、石井<sup>3)</sup>はBPMC、MEPおよびEDDPでは散布から収穫までの期間が短いほど高くなることを報告している。しかし、今回の調査ではどちらの傾向も明らかでなく、エトフェンプロックスを除く5農薬で、出穂期前の散布では検出されず、それ以降散布した場合に非常に多く検出されるという結果であった。これは調査毎の圃場が異なり、農薬の剤型等<sup>8)</sup>の使用条件や水稻の品種、地理条件、気象条件等が違っているためと思われ、さらに、今後の検討が必要である。

一方、検出された農薬に対し、殺虫剤では、EPN、MIPC、カルボスルファン、ジメチルピビンホス、ダイアジノン、ピリダフェンチオン、フェンチオン、ブプロフェジンおよびベンフラカルブの合計9農薬が検出されなかった。これら農薬で、出穂期前にだけ使用されていたのは、EPN、MIPC、カルボスルファン、ピリダフェンチオンおよびベンフラカルブの5農薬であった。これに対し、残りの4農薬は出穂期以降も使用されていた。

次に、殺菌剤では、IBP、TPN、トリシクラゾール、ピロキノン、フサライド、プロクロラズ、プロベナゾールおよびメタラキシルの合計8農薬が検出されなかった。これら農薬で、使用時期が何れも出穂期前であったのは、TPN、プロクロラズ、プロベナゾールおよびメタラキシルの4農薬であった。これに対し、残りの4農薬は出穂期以降も使用されていた。

また、除草剤では12農薬が使用されていたが、何れも検出されなかった。その使用時期は田植えの前後であり、出穂期前であった。

玄米中に農薬が残留する条件としては、次のことが考えられる。玄米は外皮のモミガラに覆われているので、まず、農薬の水溶性が高く、浸透移

行性を持つこと、あるいは、水溶性が低くて浸透移行性の小さい農薬では、長い残留性を持ち、長期間にわたって玄米に移行することである。そして、玄米中で農薬が分解されにくく、蓄積されやすいことが必要である。今回の検出された農薬では、BPMCとイソプロチオランが浸透移行性を、EDDPが付着部での浸透性を持っていた<sup>9)・10)</sup>。また、エトフェンプロックス、EDDPおよびメプロニルは水溶性が低く、風雨による流亡が少ない性質を持っている。MEPについては、イソプロチオランとメプロニルの間の水溶解度を持つので、両方の性質を持つものと考えられる。しかし、検出されなかった他の農薬でも、検出された農薬と同様に、浸透移行性あるいは長い残留性や残効性を持っているものがある。よって、玄米中での残留はこれらの性質に加え、玄米中で分解されにくいことが原因になっていると思われる。

一部の農薬で調査点数が少ないものの、以上の結果から次の4点が明らかになった。第1に、使用された農薬の全てが玄米中に残留するのではなく、それは一部の農薬であり、大部分の農薬は玄米中に残留しないこと、第2に、残留する農薬はその使用時期、すなわち、出穂期以降の使用が残留の有無に大きく影響していること、第3に、残留しない農薬の中には、使用時期に影響されないものがあるということ、第4に、出穂期前に使用された場合、ほとんどの農薬は残留しないということである。また、玄米中での残留は、農薬が浸透移行性および残留性を持つことに加え、玄米中で分解されにくいことが大きな原因になっていることが示唆された。

日本の夏期は高温多湿の気象条件であるため病害虫の発生が多く、米を生産するには、農薬は不可欠となっている。その農薬の使用には、農薬の安全かつ適正な使用を確保するために、その使用時期や方法等について農薬安全使用基準が定められている。今回の農薬の使用状況に関するアンケート調査の結果、生産者は何れもこの基準を遵守していた。

このように、農薬の使用状況については全く問題がなかったものの、農薬の使用回数を現在よりもさらに減らすことは重要であると思われる。なぜなら、生産者の経済的・肉体的負担を軽減させ

だけでなく、農作物中の残留農薬を減少させ、消費者に安全性指向の農作物を提供することにつながるからである。それには、次のことが重要である。

第1に、よりきめの細かい発生予察調査を実施し、生産者にその情報を提供すること、第2に、生産者も慣行防除に頼らず、病害虫の発生を生産者自身で確認した上で、必要な農薬を散布することである。また、カメムシ防除の目的で農薬散布が行われているが、本虫による収量低下は僅かであり、実際は斑点米の発生による品質低下を防ぐ目的で実施されている。しかし、斑点米は色彩選別機によって実質的に除去できるので、本防除をなくすることが可能であろう。

今回、奈良県で生産された玄米について、農薬の使用状況および残留農薬を調査した。今後は、他の作物についても同様の調査を実施し、生産者および消費者にその情報を提供していくことが重要であると思われる。

### 摘 要

奈良県で平成9～11年に生産された玄米について、残留農薬および農薬の使用条件との関係について検討した。試料数の合計は62で、農薬数の合計は73、成分数で35(殺虫剤12, 殺菌剤11, 除草剤12)であった。その全てについて、残留濃度が基準値を超えるものはなく、安全性が確認できた。検出された農薬は、BPMC, MEP, エトフェンプロックス, EDDP, イソプロチオランおよびメプロニルの6農薬であり、他の29農薬は検出限界以下であった(<0.01ppm)。検出された農薬の中で、BPMC, MEP, EDDP, イソプロチオランおよびメプロニルは、出穂期以降に使用された場合にだけ検出され、出穂期以降の使用が残留の有無に大きく影響していた。一方、ジメチルピニホス, ダイアジノン, フェンチオン, プロフェジン, IBP, トリシクラゾール, ピロキノンおよびフサライドは出穂期以降も使用されていたが、検出されなかった。出穂期前の使用では、エトフェンプロックスを除き、農薬は検出されなかった。

### 引用文献

1. 残留農薬データブック. 1992. 植村振作・河村宏・辻 万千子・富田重行・前田静夫. 三省堂.
2. 食品中の残留農薬. 2000. 厚生省生活衛生局化学課編. 社団法人 日本食品衛生協会.
3. 石井康雄. 1995. 水稻における残留農薬の分布. 日本農薬学会第20回大会講要. 172.
4. 農薬安全使用推進・啓発事業簡易同時分析技術確立事業報告書(平成4～6年度). 1996. 農林水産省農産園芸局植物防疫課.
5. 小川正彦・坂井 亨・大熊和行・松本 正・久松由東・中澤裕之. 1997. GPC及びGC/MS-SIMを用いた農産物中残留農薬の迅速一斉分析. 食衛誌. 38(2):48-61.
6. 農薬概説1998年版. 1998. 農林水産省農産園芸局植物防疫課監修 植物防疫全国協議会編集. 社団法人 日本植物防疫協会.
7. 島 三記絵・塩谷美佐・下川志津男・坂口将進・小畑雅一・佐藤元昭・中西 豊. 2000. 米残留農薬の精製による消長. 日本農薬学会第25回大会講要. 108.
8. 金澤純. 1992. 農薬の環境科学. 合同出版.
9. 農薬ハンドブック1998年版. 1998. 農薬ハンドブック1998年版編集委員会. 日本植物防疫協会.
10. 第3版 最新農薬データブック. 1997. 上杉康彦・上路雅子・腰岡政二. ソフトサンエンス社.