

北海道における内分泌攪乱作用を有する疑いのある 農薬の使用及び残留に関する調査

Investigation of Usage and Residue of the Pesticides
Suspected as Endocrine Disrupters in Hokkaido

新山 和人 佐藤 正幸 内山 康裕*
宇野 豊子 橋本 諭

Kazuhito NIYAMA, Masayuki SATO, Yasuhiro UCHIYAMA,
Toyoko UNO and Satoshi HASHIMOTO

The investigation of usage and residues of the pesticides suspected as endocrine disrupters was performed in Hokkaido for three years from 1999 to 2001.

We made inquiries about annual usage of pesticides to a total of 113 agricultural co-operation associations for three years. As a result of inquiries, some common tendencies that atrazine and alachlor were used for sweet corns, carbaryl, mancozeb, maneb and zineb were used for white potatoes, ziram was used for fruits and malathion was used for rice plant, were observed.

We analyzed the residues of atrazine and alachlor in 48 sweet corns, mancozeb, maneb, zineb in 60 white potatoes, ziram in 15 apples, carbaryl in 20 white potatoes and malathion in 15 brown rice for two years from 2000 to 2001. As a result of analyses, no pesticide was detected in all agricultural products.

Key words : endocrine disrupters (内分泌攪乱物質) ; pesticide (農薬) ; agricultural products (農産物) ; Hokkaido (北海道)

目 的

1990年代に入り、ヒトの精子数の減少や野生生物の生殖異常などの報告が相次ぎ、これらの現象と化学物質への暴露との因果関係が強く疑われるようになってきた¹⁾。さらに、90年代後半には T. コルボーンらによる「奪われし未来」などの出版物²⁾のなかで、生物の生殖系の乱れを引き起こす化学物質に対する警鐘が鳴らされ、これらの化学物質“外因性内分泌攪乱化学物質”が大きく注目を浴びることとなった。

内分泌攪乱作用としては、生殖系に関する代表的なエストロゲン類似作用の他に、神経系、免疫系などへの種々の影響が考えられる。これらの作用に注目した文献調査などにより、現在多くの化学物質が、内分泌攪乱作用を有する可能性がある物質としてリストアップされており、今後さらに増えていく事が予想される。

わが国では、1998年5月に環境庁から「外因性内分泌攪乱化学物質問題への対応方針について—環境ホルモン戦略

計画 SPEED'98—」³⁾が公表されており、この中で内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質68群が、リストにあげられている。その後、2000年11月のリスト内容の一部の見直しにより⁴⁾、2物質が削除され、8物質が優先してリスク評価に取り組むべき物質とされた。このリストには、最近話題のダイオキシン類やビスフェノールA、フタル酸エステル類などプラスチック関連物質あるいは有機スズ化合物などが含まれるが、数として最も多いのが農薬で、全体の約6割を占めている。

リストに含まれる農薬の中で、DDT、クロルデン、ドリン剤等は、すでに国内では使用されなくなっており、また食品衛生法に基準があり、残留調査も行われていて⁵⁾、わが国の農産物への残留はほとんど無いと考えられる。

一方、現在農薬として登録され、使用されているものは、20種類含まれる。この中には、食品衛生法に基準が定められていない農薬や、農産物中の残留状況が明らかになっていない農薬もある。

そこで我々は、これら20種類の内北海道で比較的使用量の多いと思われる農薬⁶⁾について、使用実態及び残留状況を明らかにする目的で本調査研究を進めることとした。

*現 北海道岩見沢保健所

表1 アンケート調査協力農協

年度	保健所 (農協数)
平成11年度 (農協数33)	旭川(4), 岩見沢(1), 倶知安(3), 千歳(3), 北見(3), 帯広(19)
平成12年度 (農協数34)	上川(2), 岩見沢(8), 倶知安(2), 千歳(3), 北見(2), 帯広(17)
平成13年度 (農協数46)	上川(2), 岩見沢(9), 倶知安(2), 千歳(3), 北見(5), 帯広(12), 渡島(6), 苫小牧(7)

方 法

1. 農薬使用実態調査

農薬使用の実態調査は、保健所を通して各農協に協力を依頼し、アンケート方式により行った。平成11年度から13年度にかけての調査対象農協は、それぞれ表1に示したとおりで、各年度ごとに6保健所管内33農協、6保健所管内34農協及び8保健所管内46農協である。農作業がほぼ終わったと思われる11月から12月にアンケートを配布し、翌年1月までに回答を得た。3年度いずれも協力が得られた農協数は17で、残りは異なる農協であった。

調査項目は、使用農薬名、対象農産物、使用時期及び当該年度の年間販売量で、各農協内で農薬原体ごとに集計し、さらに年度ごとに全体の集計を行った。

販売量は、農薬の使用形態により単位が不統一だったので、乳剤、水和剤等容量単位のもののはリットルに、粉剤、粒剤等重量単位のもののはキログラムに統一して集計した。

2. 残留農薬分析法の検討

実際に残留調査を行うに際しては、信頼できる分析法の存在が必要不可欠である。今回トウモロコシ中の除草剤(アトラジン、アラクロール)、バレイショ及びリンゴ中の殺菌剤(マンゼブ、マンネブ、ジネブ、ジラム)、バレイショ中のカルバリル及び玄米中のマラチオンについて、それぞれの分析法に関する諸条件を検討した。その結果、後述のとおり分析法を確立し、各農産物について対象農薬の残留調査を行った。

3. 農薬残留実態調査

実際の農薬残留実態調査については、アンケート調査の結果に基づいて、使用量の多い農薬と農産物の組み合わせを選び、平成12年度及び13年度に行った。

対象農薬については、平成12年度は除草剤(アトラジン、アラクロール)及び殺菌剤(マンゼブ、マンネブ、ジネブ、ジラム)の6種類を、平成13年度は除草剤(アトラジン、アラクロール)、殺菌剤(マンゼブ、マンネブ、ジネブ)及び殺虫剤(カルバリル、マラチオン)の7種類を選んだ。

農産物については、平成12年度はトウモロコシを5農協各4生産者から20検体、バレイショを7農協各4生産者から28検体、リンゴを1農協5生産者から15検体、平成13年度はトウモロコシを7農協各4生産者から28検体、バレイ

ショを11農協各4生産者から44検体、玄米を1農協15生産者から15検体、それぞれ買い取り、残留実態調査の試料とした。

対象農薬及び農産物の詳細については、結果と共に表8に示した。

4. 試薬及び分析機器

農薬標準品は和光純薬(株)製を使用した。水及びアセトニトリルはHPLC用を用いた。有機溶媒は残留農薬分析用を用いた。その他の試薬は特級品を用いた。珪藻土カラムはCHEM ELUT CE1010(バリアン製)を用いた。

使用した分析機器及び使用条件は次のとおりである。

○HPLC(マンゼブ、マンネブ、ジネブ、ジラム)

装置: LC10AT シリーズ高速液体クロマトグラフシステム((株)島津製作所)

カラム: TSKGEL ODS-80TS (4.6 mm I.D.×250 mm, 東ソー(株)製)

カラム温度: 50°C

移動相: 水(A液) / アセトニトリル(B液)

流速: 1.0 mL/min

グラジエントプログラム

: B液40%(15分) → 99.5%
(18分) → 99.5%(40分)

検出波長: 272 nm

試料注入量: 20 µL

○GC-NPD(アトラジン、アラクロール)

装置: HP 6890(横河アナリティカルシステムズ(株))

カラム: Quadrex MPS-50 (0.25 mm I.D.×25 m, 膜厚0.25 µm, 東京化成工業(株)製)

カラム温度: 50°C (2 min) → 15°C/min → 260°C
(15 min)

注入口温度: 270°C

検出器温度: 300°C

キャリアーガス流量

: 1.6 mL/min

試料注入量: 1 µL (スプリットレス法)

○GC-FPD(マラチオン)

装置: GC-15A((株)島津製作所)

カラム: ULBON HR-1 (0.25 mm I.D.×25 m, 膜厚0.25 µm, 信和化工(株)製)

カラム温度: 100°C → 5°C/min → 260°C (3 min)

注入口温度: 260°C

検出器温度: 280°C

キャリアーガス(He)

: 1.5 kg/cm²

メイクアップガス(He)

: 35 mL/min

水素: 1.2 kg/cm²

空気: 0.7 kg/cm²

試料注入量: 2 µL (スプリット法, スプリット比1:2)

○ポストカラム HPLC (カルバリル)

装置：N-メチルカーバメート分析システム
(株)島津製作所

カラム：STR ODS-II (4.6 mm I.D. × 150 mm,
(株)島津製作所製)

カラム温度：50°C

移動相：水 (A液) / メタノール (B液)

流速：0.8 mL/min

グラジエントプログラム

：B液18% (10分) →70% (40分) →90%
(43分) →90% (50分) →18% (50.01分)
→18% (65分)

反応 A 液：50 mM 水酸化ナトリウム

反応 B 液：120 mM ホウ酸, 10 mM 水酸化ナトリウム,
0.25 mM *o*-フタルアルデヒド, 0.25 mM β -
メルカプトプロピオン酸

反応液流速：0.4 mL/min

励起波長：340 nm

蛍光波長：445 nm

試料注入量：15 μ L

結果及び考察

1. 農薬使用実態調査

平成11年度から13年度のアンケート調査の集計結果を、表2にまとめて示した。環境庁が示した環境ホルモン作用を疑う農薬リストのなかで、現在農薬登録されているもの20種類のうち、農薬要覧⁶⁾等のデータから、過去の北海道への出荷量が比較的多いと考えられる農薬11種類を対象とした。なお平成13年度には、平成14年度以降の調査継続の参考とするため、さらに4種類を追加して15種類について調査を行った。アンケートの回答の中では、同一の薬剤について複数の農薬名で使用されているものが多数あり、今回の調査では、延べ380種類の農薬名の回答を得た。それぞれ農薬名ごとに薬剤の濃度及び使用形態が異なっており、また、農薬によっては他の薬剤との混合剤として使用されているものもあった。そこで、全調査結果を含有薬剤ごとにまとめ、液体、固体それぞれの使用形態での、延べ販売量として集計することとし、これを用量と考えた。

各農薬の使用目的は表2に示したとおりである。殺菌剤のうちマンゼブ以下の4種はジチオカーバメート系農薬としてまとめられる近縁の化合物である。

除草剤のうちアラクロール及びアトラジン、トウモロコシが主な対象農産物で、アラクロールがわずかに豆類に使用されていた。また、いずれも早い時期に使用が限られていた。それに対して、トリフルリンは多様な作物に使用され、それに伴い使用時期も前2者に比較して長くなっていた。しかし、用量は前2者に比較して少なかった。平成13年度に調査したメトリブジンについては、バレイショ、アスパラガス等に使用され、使用期間も長期間にわたっていたが、用量は前3者より少なかった。3年間を通して

アトラジンの用量が他の1.5から2倍と最も多かった。

殺虫剤は3種とも多種類の作物に使用されており、使用時期もかなり長期間にわたっていたが、そのなかでカルバリルはバレイショが、マラチオンは水稻が主体となっており、エンドスルファンは野菜、果実等全般に使用されていた。3者の中では、エンドスルファンの用量が他の2者に比較して少なくなっていた。平成13年度に追加調査した3種類のうちシペルメトリン、メソミルは多様な作物に使用されており、またフェンバレレートはバレイショ、甜菜を中心にマラチオンと並んで大量に使用されている実態が明らかとなった。今後さらに残留調査を行う必要があると考えられる。

殺菌剤のうち、ベノミルは対象農産物、使用時期とも広範囲であったが、用量はそれほど多くなかった。ジチオカーバメート系の殺菌剤の中では、マンゼブが群を抜いて大量に使用されていて、年間250から320トンと他の数十倍から100倍以上であり、対象農産物も、バレイショが主体だが、その他の作物にも広く使用されていた。それに対して、ジラムは果実類に限って使用されていた。またマンネブ、ジネブはそれぞれバレイショ、豆類に使用されるのがほとんどで、用量もマンゼブに比較して少量であった。

個々の農協ごとの集計結果は特に示さないが、同一の農薬でも異なる農協では対象農産物及び使用時期がずれる場合が見られた。

以上述べた傾向は、平成11から13年度の3年間にわたり、ほとんど同様に見られた。前述のとおり、全年度でデータを得た農協は約半数程度であり、その他は異なる農協であったので、これらは現在の農薬使用状況に、ほぼ共通の傾向ではないかと考えられるが、これについては、さらにデータの蓄積による裏付けが必要であると考えられる。

2. 残留農薬分析法の検討

1) ジチオカーバメート系農薬

従来、ジチオカーバメート系農薬の分析法としては、酸性下で熱分解を行い、発生した二酸化炭素をガスクロマトグラフィー (GC) により測定する方法が一般的であったが、この方法では分解生成物を測定するため選択性に問題があり、操作が煩雑である。しかし、最近ジチオカーバメート系農薬を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により同時分析する方法⁷⁾が報告されたので、この方法について検討を行った。

表3に、この試験法による添加回収試験の結果を示す。表3-1はあらかじめ均一化した試料に対し、分析開始直前に標準品を添加して回収率を求めた結果である。リンゴ、バレイショ両試料とも満足すべき回収率が得られ、分析操作中の分解等がないことが確かめられた。原法では均一化した試料に対する添加回収試験の結果のみ報告されているが、ジチオカーバメート系農薬は非常に不安定で、容易に酸化分解されることが知られているので、試料の前処理時に分解する可能性が考えられた。そこで、磨砕均一化操作の影響及び分解を防ぐためにシステインを共存させた場合

の効果を検討した。その結果を表3-2に示す。試料の均一化がやや不十分で、データにバラツキがあるが、試料に直接農薬標準品を添加した場合に比較して、システインが共存した方が高い回収率が得られた。そこで、試料均一化

時にシステイン-EDTA 混液を試料と等量加えることとした。

添加回収試験の結果及びHPLCクロマトグラム上のピーク高さ等から計算した本分析法の検出限界はマンゼブ、マ

表2 調査対象農薬及び販売量

(平成11年度)					
薬剤名	使用対象農産物	使用目的	使用時期	販売量/L	販売量/kg
アラクロール	とうもろこし, 豆類等	除草剤	発芽前～6月	16,038	
アトラジン	とうもろこし等	除草剤	発芽前～6月	31,335	8,481
トリフルラリン	野菜類, 果実類, 豆類等	除草剤	発芽前～9月	3,957	3,540
カルバリル	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	5月～収穫直前	1,352	6,518
エンドスルファン	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	4月～収穫前	463	53
マラチオン	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	5月～収穫前	137	13,836
ベノミル	野菜類, 麦類等	殺菌剤	種子消毒～収穫直前		1,693
マンゼブ	馬鈴薯, 野菜類, 果実類	殺菌剤	4月～収穫前	33	323,444
マンネブ	馬鈴薯等	殺菌剤	5月～収穫前	176	10,848
ジネブ	豆類等	殺菌剤	6月～収穫直前		3,164
ジラム	果実類等	殺菌剤	5月～9月		2,083
(平成12年度)					
薬剤名	使用対象農産物	使用目的	使用時期	販売量/L	販売量/kg
アラクロール	とうもろこし, 豆類等	除草剤	発芽前～6月	15,129	
アトラジン	とうもろこし等	除草剤	発芽前～6月	24,837	6,424
トリフルラリン	野菜類, 果実類, 豆類等	除草剤	発芽前～9月	4,502	11,046
カルバリル	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	5月～収穫直前	131	4,727
エンドスルファン	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	4月～収穫前	868	139
マラチオン	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	5月～収穫前	116	4,938
ベノミル	野菜類, 麦類等	殺菌剤	種子消毒～収穫直前		2,197
マンゼブ	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺菌剤	4月～収穫前	62	251,170
マンネブ	馬鈴薯等	殺菌剤	5月～収穫前		10,057
ジネブ	豆類等	殺菌剤	6月～収穫直前	2	2,316
ジラム	果実類等	殺菌剤	5月～9月		1,726
(平成13年度)					
薬剤名	使用対象農産物	使用目的	使用時期	販売量/L	販売量/kg
アラクロール	とうもろこし, 豆類等	除草剤	発芽前～6月	18,060	—
アトラジン	とうもろこし等	除草剤	発芽前～6月	26,062	1,794
トリフルラリン	野菜類, 果実類, 豆類等	除草剤	発芽前～9月	6,504	13,647
メトリブジン	馬鈴薯, アスパラガス等	除草剤	4月～10月	—	5,544
カルバリル	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	5月～収穫直前	1,948	9,370
エンドスルファン	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	4月～収穫前	1,481	1,831
マラチオン	水稲, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	5月～収穫前	179	28,398
シペルメトリン	豆類, 野菜類等	殺虫剤	5月～10月	5,118	2,466
フェンバレレート	馬鈴薯, 甜菜, 野菜類等	殺虫剤	5月～10月	29,773	435
メソミル	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺虫剤	4月～10月	—	2,168
ベノミル	野菜類, 麦類等	殺菌剤	種子消毒～収穫直前	—	4,234
マンゼブ	馬鈴薯, 野菜類, 果実類等	殺菌剤	4月～収穫前	5	283,197
マンネブ	馬鈴薯等	殺菌剤	5月～収穫前	—	6,841
ジネブ	豆類等	殺菌剤	6月～収穫直前	—	4,327
ジラム	果実類等	殺菌剤	5月～9月	—	1,825

表3-1 分析操作中のジチオカーバメート添加回収試験結果

農 薬	バレイシヨ		リンゴ	
	ジラム	マンネブ	ジラム	マンネブ
回収率 (%)	82.2	87.1	89.3	79.2
CV%	2.6	3.4	3.2	19.7

抽出直前に標準品添加 (添加量 2 μg/5 g), 試行数 3

表3-2 磨砕均一化操作中のジチオカーバメート添加回収試験結果

農 薬	直接添加		システイン共存添加	
	ジラム	マンネブ	ジラム	マンネブ
回収率 (%)	50.9	70.9	60.6	82.0
CV%	15.7	7.2	28.4	3.9

試料 (バレイシヨ) 磨砕時に標準品添加 (添加量 500 μg/5 g), 試行数 5

表4-1 アトラジン及びアラクロールの Sep-pak Florisilカートリッジの回収率 (標準溶液)

溶媒系	10%アセトン/ <i>n</i> -ヘキサン		15%アセトン/ <i>n</i> -ヘキサン	
	アトラジン	アラクロール	アトラジン	アラクロール
農薬				
画分 0~5 mL	96.3	100.4	97.7	117.2
5~10 mL	1.1	0.0	0.2	0.0
10~15 mL	0.0	0.0	0.0	0.0
合計	97.4	100.4	97.9	117.2

標準溶液中各 2 μg 負荷, 試行数 2

ンネブ, ジネブいずれも試料中0.02 mg/kg, ジラムは試料中0.01 mg/kgであった。これは, 原法⁷⁾に比較して2~2.5倍の感度である。

2) アトラジン及びアラクロール

トウモロコシ中のアトラジン及びアラクロールの同時分析法については, 厚生省通知⁸⁾による残留農薬迅速分析法を一部改良した。

抽出溶媒については, トウモロコシが他の野菜類に比較して脂質含有量が多いため, 通常使用しているアセトンの他にアセトニトリルの使用を検討した。しかしアセトニトリルを使用した場合, ケムエルト処理後の溶液が懸濁してろ過困難になるなどの問題点があったので, アセトンを使用することとした。

酢酸エチル/シクロヘキサンを溶出液としてゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) による脱脂を行う際, 酢酸エチルの比率の低い方が分離能が高いことが知られている。前述のとおり, トウモロコシでは脂質の負荷量が多くなることが考えられたので, 酢酸エチル/シクロヘキサンの比率を1:4としたところ, ほぼ完全に脂質と農薬が分離できたので, これをGPCの溶出溶媒とした。GPC処理のみでは, 色素等の分離が不十分なので, さらに Sep-pak Florisil カートリッジカラムによる, クリーンアップを検討した。

表4-1に, アセトン/ヘキサン混液を溶出溶媒とし,

表4-2 アトラジン及びアラクロールの Sep-pak Florisilカートリッジの回収率 (試料溶液)

アトラジン		アラクロール	
回収率%	CV%	回収率%	CV%
101	1.3	94	6.0

試料溶液中各 2 μg 負荷, 10%アセトン/*n*-ヘキサン10 mLで溶出, 試行数 3

アセトン濃度を変えることで溶出力を変化させ, 標準品の回収率の違いを比較した結果を示す。カラムをあらかじめ各溶出溶媒15 mLを流すことでコンディショニングした後, アトラジン及びアラクロールの混合標準品を各 2 μg 負荷し, その後, 各アセトン濃度の溶出溶媒を20 mL流して, 回収率を求めた。その結果, データは示していないが1%ではまったく溶出せず, 2~5%でも20 mLまでの画分では100%の回収率は得られなかった。アセトン濃度10及び15%では, この表に示すとおり, アトラジンは10 mLまで, アラクロールは5 mLまでの画分で完全に回収された。これらの検討の結果, Sep-pak Florisil カートリッジカラムによる, クリーンアップの溶出条件を10%アセトン/ヘキサン10 mLとした。

次に, 試料溶液での回収率及びクリーンアップ効果を検討した。均一化試料20 gを採取し, GPC処理まで行った

表5 アトラジン及びアラクロールの添加回収試験結果

農薬		アトラジン		アラクロール	
添加量	試行数	回収率%	CV%	回収率%	CV%
各1.0 μ g	5	80.1	3.8	97.2	4.1
各0.1 μ g	3	82.1	3.5	93.0	1.8

トウモロコシ試料20 g に対し標準品を添加

表6 カルバリル添加回収試験結果

ピーク面積で計算		ピーク高さで計算	
回収率%	CV%	回収率%	CV%
92.0	6.4	91.8	6.4

バレイショ試料20 g に対し標準品1.0 μ g を添加 (試行数3)

表7 マラチオン添加回収試験結果

添加量	ピーク面積で計算		ピーク高さで計算	
	回収率%	CV%	回収率%	CV%
1.0 μ g	119	3.2	121	3.0
0.1 μ g	142	8.4	141	9.5

玄米試料10 g に対し標準品を添加 (試行数3)

表8 農産物中の農薬残留検査結果

農産物名	農薬名	検査実施年	農協数	保健所名	品種名	検査結果
トウモロコシ (検体数20)	アトラジン アラクロール	平成12年度	5	千歳, 上川 帯広, 倶知安	バイカラ, キャンベラ ピーターコーン	全て不検出
トウモロコシ (検体数28)	アトラジン アラクロール	平成13年度	7	帯広	ハニー20, ジュビリー GSS9377, メロー アイダホ88	全て不検出
バレイショ (検体数28)	マンゼブ マンネブ, ジネブ	平成12年度	7	千歳, 上川, 北見 帯広, 倶知安	男爵, 農林1号, トヨシロ キタアカリ, メーカーイン	全て不検出
バレイショ (検体数32)	マンゼブ マンネブ, ジネブ	平成13年度	8	帯広	男爵, ホッカイコガネ 農林1号, ベニアカリ トヨシロ, コナフブキ メーカーイン	全て不検出
リンゴ (検体数15)	ジラブ	平成12年度	1	倶知安	ツガル	全て不検出
バレイショ (検体数20)	カルバリル	平成13年度	5	上川, 帯広 倶知安	男爵, トヨシロ 農林1号, メーカーイン	全て不検出
玄米 (検体数15)	マラチオン	平成13年度	1	上川	キララ, ホシノユメ	全て不検出

検出限界: アトラジン, アラクロール; 0.005 mg/kg, マンゼブ, マンネブ, ジネブ; 0.02 mg/kg

ジラム; 0.01 mg/kg, カルバリル; 0.001 mg/kg, マラチオン; 0.002 mg/kg

溶液を調製し, これに標準品を添加して, 先ほど述べた溶出条件でクリーンアップを行った. その結果, 表4-2に示したとおりほぼ満足できる回収率が得られた. また, 色素等は, カートリッジに保持され, ガスクロマトグラム上でも夾雑ピークが少なく, 十分なクリーンアップ効果が得られた.

農薬の定量は, NPD 検出器付きガスクロマトグラフィー (GC) によった.

以上の検討結果から確立した標準操作による添加回収試験を行った. 均一化試料20 g に対し標準品を各1.0 μ g, 0.1 μ g 添加してそれぞれ回収率を求めたが, 表5に示すとおり

り回収率及び変動係数 (CV%) 共に良好な結果であった.

添加回収の結果及びガスクロマトグラム上のピーク高さ等から計算した, 本分析法の検出限界はアトラジン及びアラクロールともに試料中0.005 mg/kg であった.

3) カルバリル

バレイショ中のカルバリルの分析法についても, 厚生省通知⁸⁾による残留農薬迅速分析法を一部改良した. アセトンによる抽出及びケムエルトによる脱水の後, GPC 処理を行う際, カルバリル溶出画分のみを採取することで精製効果を高めた. また, 定量試験はポストカラム反応蛍光法による HPLC を用いた.

試料20 g に対し標準品を1.0 μ g 添加し、確立した標準操作による添加回収試験を行ったところ、表6に示すとおり回収率及び変動係数共に良好な結果であった。検出限界は0.001 mg/kg であった。

4) マラチオン

玄米中のマラチオンの分析法についても、厚生省通知⁹⁾による残留農薬迅速分析法を一部改良した。玄米の場合、水分含有量が少なく、脂質含有量が比較的高いため、GPCへの脂質の負荷量が大きくなると考えられる。そこで、溶出溶媒の酢酸エチル/シクロヘキサンの比率を1:4とし、さらにマラチオン溶出画分のみを採取することで精製効果を高めた。また、定性及び定量試験はFPD検出器付きGCによった。

試料10 g に対し標準品を1.0 μ g 及び0.1 μ g 添加して、確立した標準操作による添加回収試験を行った結果を表7に示す。1.0 μ g 添加した結果は、回収率及び変動係数共に良好な結果であった。これに比べて、0.1 μ g 添加した結果は、見かけの回収率が高く、変動係数もやや大きかったが、これはGCに特有のマトリックス効果によるものと考えられる。検出限界は0.002 mg/kg であった。

3. 農薬残留実態調査

使用実態調査の結果より農薬使用が明らかとなった農産物について、各農協から試料を買い取り農薬残留調査を行った結果を表8にまとめて示す。

農薬分析を行った農産物の採取部位等は、食品衛生法に定められた試験法の検体処理法⁹⁾に従い、トウモロコシは外皮、ひげ及びしんを除いた種子、リンゴは花おち、しん及び果梗の基部を除去したもの、バレイショ及び玄米はそのまま均一化したものとした。

トウモロコシ中のアトラジン及びアラクロールについては、平成12、13年度に調査を行った。当初各年度7農協及び8農協で調査する予定だったが、最終的には5農協及び7農協でそれぞれ4生産者から得られた20検体及び28検体、合計で48検体について調査を行った。使用実態調査の結果では、農協によってアトラジンもしくはアラクロールの一方が主力であるケースがあったが、すべての検体について、アトラジン及びアラクロールの両方を分析した。その結果、表に示すとおりすべての検体でいずれの農薬も不検出であった。なお、アトラジン及びアラクロールの検出限界はいずれも0.005 mg/kg である。また、参考のため従来の安全性に係る基準値を示すと、アトラジンは食品衛生法の残留基準値が未設定で、登録保留基準値が野菜で0.02 mg/kg と設定されている。アラクロールについては、食品衛生法の残留基準値が定められており、トウモロコシで0.2 mg/kg となっている。

バレイショ中のジチオカーバメート系農薬についても、平成12、13年度に調査を行った。各年度7農協及び8農協でそれぞれ4生産者から得られた28検体及び32検体、合計で60検体について調査を行った。農薬使用量としては、マンゼブが圧倒的に多かったが、マンネブ及びジネブも使用

されるケースがあるので、全検体とも3種類の農薬を分析した。その結果は、表8に示すとおりすべての検体で3農薬とも検出されなかった。検出限界は、いずれの農薬も0.02 mg/kg である。また、いずれも食品衛生法の残留基準値は未設定で、登録保留基準値がイモ類で0.2 mg/kg と設定されている。

リンゴ中のジラムについては、平成12年度に調査を行った。リンゴを生産している農協が1カ所のみだったので、5生産者からそれぞれ3検体、合計15検体入手し調査を行った。使用実態調査では、ジラムのみが使用されていたので、分析対象もジラムとした。分析結果は、表8に示すとおりすべての検体で不検出であった。検出限界は0.01 mg/kg である。また、食品衛生法の残留基準値は未設定で、登録保留基準値がリンゴで1 mg/kg と設定されている。

バレイショ中のカルバリルについては、平成13年度に調査を行った。5農協でそれぞれ4生産者から得られた20検体について調査を行った。その結果は、表8に示すとおりすべての検体でカルバリルは検出されなかった。検出限界は、0.001 mg/kg である。食品衛生法の残留基準値はバレイショで0.1 mg/kg と設定されている。

玄米中のマラチオンについては、平成13年度に調査を行った。マラチオンの使用量が比較的多い農協が1カ所だったため、当該農協の15生産者からそれぞれ1検体入手し15検体について調査を行った。その結果は、表8に示すとおりすべての検体でマラチオンは検出されなかった。検出限界は、0.002 mg/kg である。食品衛生法の残留基準値は玄米で0.1 mg/kg と設定されている。

以上述べたとおり、各農産物の登録保留基準値や食品衛生法の残留基準値の1/10から1/100の検出感度で分析を行った結果、いずれの農産物にも当該農薬は検出されず、道産農産物の安全性の一端を確認した。

要 約

平成11年度から13年度にかけて、内分泌攪乱化学物質（環境ホルモン）の疑いがある農薬のうち、北海道で使用されていると思われるもの11種類について、使用実態調査及び農薬残留調査を行った。

農薬使用の実態調査は、保健所を通して各農協に協力を依頼し、アンケート方式により行った。平成11年度から13年度の調査対象農協は、それぞれ6保健所管内33農協、6保健所管内34農協、8保健所管内46農協である。

アンケート結果を集計した結果、除草剤のアトラジン及びアラクロールが主にトウモロコシに対して使用されていること、殺虫剤のカルバリルが主としてバレイショに、マラチオンが主として水稲に対して使用されていること、殺菌剤のマンゼブが主にバレイショに対して多量に使用されていること、ジラムが果実にのみ使用されていることなど、各年度に共通な一定の傾向が認められた。

また、平成12、13年度にトウモロコシ48検体についてアトラジン及びアラクロール、バレイショ60検体についてマ

ンゼブ, マンネブ, ジネブ, リンゴ15検体についてジラム, バレイシヨ20検体についてカルバリル, 玄米15検体についてマラチオンの残留調査を行った。その結果, いずれの検体でも対象農薬は全く検出されず, 道産農産物の安全性確認の一助となるデータが得られた。

終りに臨み, 本研究は食品安全対策調査研究予算により遂行されたことを付記し, ご協力を頂いた北海道保健福祉部食品衛生課, 関係保健所並びに各農協各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 井口泰泉, 田辺信介, 堀口敏宏: Guillete Jr. LJ, Hayes TB: 科学, **68**(7), 529, 539, 546, 552, 558 (1998)
- 2) Colborn T, Dumanoski D, Myers JP 著, 長尾 力訳: 奪われし未来, 翔泳社, 東京, 1997
- 3) 外因性内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画 SPEED'98—, 環境庁1998年5月
- 4) 内分泌攪乱化学物質問題への環境庁の対応方針について—環境ホルモン戦略計画 SPEED'98— 2000年11月版, 環境庁, 2000年11月
- 5) 佐藤正幸, 長南隆夫, 内藤深雪, 堀 義宏: 道衛研所報, **42**, 14 (1992)
- 6) (社)日本植物防疫協会編: 農薬要覧 (平成8農薬年度), (社)日本植物防疫協会, 東京, 1997
- 7) 木船信行: 食衛誌, **36**(2), 244 (1995)
- 8) 厚生省生活衛生局長通知, 残留農薬迅速分析法の利用について, 衛化第43号, 1998年4月8日
- 9) 食品衛生研究会編: 食品衛生小六法 平成12年度版, 新日本法規出版株式会社, 名古屋, 1999, p.486