

21 道産果実の農薬の残留と洗浄試験について

北海道立衛生研究所

丹川義彦 中根正行

緒 言

食品に残留する農薬は農薬中毒の原因となりうる可能性がある。このため筆者等は昭和43年の北海道産のりんご、なし、ぶどうについて、ひ素および銅の残留量を調査するとともに、水および中性洗剤溶液による洗浄試験をあわせて検討したので、ここに報告する。

実験方法

北海道内の主要産地である余市、江部乙、音江の3カ所より、りんご（ゴールデンデリシャス、レッドゴールド、アサヒ）、なし（千両）、ぶどう（カメリス）を採取し、各々果皮20gについて、硫酸硝酸分解後、ひ素はグッドツアイト法¹⁾、銅はジェチルジチオカルバミン酸ナトリウム法²⁾により定量した。また洗浄試験においては水洗1分間、および中性洗剤としてライポンF（7gを水4ℓに溶解する）を使用し、1分間および3分間洗浄後に、ひ素および銅の残留量を調べた。

実験結果

1. 残留量試験

各果実の種類別による果皮に付着せるひ素および銅の含有量は第1表に示すとく、ひ素については、りんご、なしは一般に低く0.08~0.06ppmの範囲にあったが、ぶどうはこれより少し多く0.75~1.00ppmの範囲にあった。

銅については、りんご、ぶどうは0.76~1.68ppmの範囲にあったが、なしはこれよりも少し多く1.98~2.80ppmの範囲にあった。

2. 洗浄試験

各地域別および品種別の各果皮に残留するひ素および銅の洗浄試験は第2表より第7表に示すとくである。

りんごの場合

余市産のりんご（ゴールデンデリシャス）についてみると第2表に示すとく、そのひ素残留量の平均値は0.13ppmであり、水1分間で、0.07ppm、中性洗剤溶液1分間で、0.03ppm、3分間では0.02ppmと減少し、その除去率は水1分間で46.15%，中性洗剤溶液1分間で76.92%，3分間では84.62%であった。さらに銅についてみると、その残留量の平均値は1.04ppmであり、洗浄試験では水1分間で0.67ppm、中性洗剤溶液1分間で0.57ppm、3分間では0.41ppmと減少し、その除去率は水1分間で35.58%，中性洗剤溶液1分間で45.19%，3分間では60.58%

第1表 農薬の残留量試験

| 地域 | 果実種類 | No. | ひ素(ppm) | 銅(ppm) |
|-----|---------------------|-----|---------|--------|
| 余市 | りんご (ゴールデンデリシャス) | 1 | 0.08 | 1.12 |
| | | 2 | 0.12 | 1.00 |
| | | 3 | 0.20 | 1.00 |
| | なし (千両) | 1 | 0.40 | 2.80 |
| | | 2 | 0.60 | 2.40 |
| | | 3 | 0.56 | 1.98 |
| | ぶどう (カメリス) | 1 | 1.00 | 0.76 |
| | | 2 | 0.75 | 0.92 |
| | | 3 | 1.20 | 1.00 |
| 江部乙 | りんご (ゴールデンデリシャス) | 1 | 0.60 | 1.40 |
| | | 2 | 0.40 | 1.12 |
| | | 3 | 0.60 | 1.56 |
| 音江 | りんご (レッドゴールド) | 1 | 0.20 | 1.68 |
| | | 2 | 0.12 | 1.48 |
| | | 3 | 0.10 | 1.12 |
| | りんご (旭) | 1 | 0.40 | 1.56 |
| | | 2 | 0.20 | 1.12 |
| | | 3 | 0.40 | 1.56 |

第2表 余市産りんご（ゴールデンデリシャス）の果皮に残留するひ素および銅の洗浄効果試験

| 試料番号 | ひ素残留量 (As ₂ O ₃ としてppm) | | | | 銅残留量 (Cuとしてppm) | | | |
|------|--|------|------|------|--------------------|------|------|------|
| | 洗浸なし | | 中性洗剤 | | 洗浸なし | | 中性洗剤 | |
| | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 |
| 1 | 0.08 | 0.06 | 0.02 | 0 | 1.12 | 0.76 | 0.76 | 0.40 |
| 2 | 0.12 | 0.06 | 0.04 | 0 | 1.00 | 0.64 | 0.56 | 0.44 |
| 3 | 0.20 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 1.00 | 0.60 | 0.40 | 0.40 |
| 平均値 | 0.13 | 0.07 | 0.03 | 0.02 | 1.04 | 0.67 | 0.57 | 0.41 |

注 1) 中性洗剤溶液としてライポンF（7gを水4ℓに溶解）を用いた。

2) 水洗は3ℓの冷水中で行なった。

%であった。

江別乙産りんご（ゴールデンデリシャス）については第3表に示すとく、ひ素の残留量は平均して0.53ppmであり、水洗1分間により0.08ppmに減少している。また中性洗剤溶液の1分間洗浄により0.06ppm、3分間洗浄では0.03ppmと減少し、ひ素除去率は第8表に示すと

第3表 江別乙産りんご（ゴールデンデリシャス）の果皮に残留するひ素および銅の洗浄効果試験

| 試料番号 | ひ素残留量 (As ₂ O ₃ として ppm) | | | 銅残留量 (Cuとして ppm) | | | | | |
|------|---|------|------|---------------------|------|------|------|------|----|
| | 洗浸なし | 水 | 中性洗剤 | 洗浸なし | | 水 | | 中性洗剤 | |
| | | | | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 | 0分 | 1分 |
| 1 | 0.60 | 0.08 | 0.68 | 0.02 | 1.40 | 0.88 | 0.60 | 0.48 | |
| 2 | 0.40 | 0.10 | 0.06 | 0.04 | 1.12 | 0.96 | 0.64 | 0.40 | |
| 3 | 0.60 | 0.06 | 0.04 | 0.03 | 1.56 | 0.60 | 0.40 | 0.40 | |
| 平均値 | 0.53 | 0.08 | 0.06 | 0.03 | 1.36 | 0.81 | 0.55 | 0.43 | |

注 1) 中性洗剤溶液としてライポンF (7 gを水4 ℥に溶解) を用いた。

2) 水洗は3 ℥留水中で行なった。

第4表 音江産りんご（レッド・ゴールド）の果皮に残留するひ素および銅の洗浄効果試験

| 試料番号 | ひ素残留量 (As ₂ O ₃ として ppm) | | | 銅残留量 (Cuとして ppm) | | | | | |
|------|---|------|------|---------------------|------|------|------|------|----|
| | 洗浸なし | 水 | 中性洗剤 | 洗浸なし | | 水 | | 中性洗剤 | |
| | | | | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 | 0分 | 1分 |
| 1 | 0.20 | 0.06 | 0.04 | 0.02 | 1.68 | 1.12 | 0.96 | 0.48 | |
| 2 | 0.12 | 0.08 | 0.04 | 0.02 | 1.48 | 0.96 | 1.32 | 0.60 | |
| 3 | 0.10 | 0.10 | 0.08 | 0.02 | 1.12 | 0.76 | 0.40 | 0.30 | |
| 平均値 | 0.14 | 0.08 | 0.05 | 0.02 | 1.43 | 0.95 | 0.89 | 0.46 | |

注 1) 中性洗剤溶液としてライポンF (7 gを水4 ℥に溶解) を用いた。

2) 水洗は3 ℥留水中で行なった。

第5表 音江産りんご（アサヒ）の果皮に残留するひ素および銅の洗浄効果試験

| 試料番号 | ひ素残留量 (As ₂ O ₃ として ppm) | | | 銅残留量 (Cuとして ppm) | | | | | |
|------|---|------|------|---------------------|------|------|------|------|----|
| | 洗浸なし | 水 | 中性洗剤 | 洗浸なし | | 水 | | 中性洗剤 | |
| | | | | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 | 0分 | 1分 |
| 1 | 0.40 | 0.12 | 0.06 | 0.04 | 1.56 | 0.60 | 0.72 | 0.40 | |
| 2 | 0.20 | 0.20 | 0.10 | 0.04 | 1.12 | 0.64 | 0.60 | 0.32 | |
| 3 | 0.40 | 0.16 | 0.06 | 0.04 | 1.56 | 0.76 | 0.40 | 0.40 | |
| 平均値 | 0.33 | 0.16 | 0.07 | 0.04 | 1.41 | 0.67 | 0.57 | 0.37 | |

注 1) 中性洗剤溶液としてライポンF (7 gを水4 ℥に溶解) を用いた。

2) 水洗は3 ℥留水中で行なった。

く、水洗で77.59%，中性洗剤溶液1分間で88.68%，3分間では94.34%の洗浄効果があった。銅の残留量および洗浄試験は、平均値が1.36 ppmの残留量が、水洗1分間で0.81 ppm、中性洗剤溶液1分間で0.55 ppm、3分間では0.43 ppmと減少し、その除去率は第8表に示すごく、水1分間で40.44%，中性洗剤溶液1分間で52.21%，3分間では68.38%であり、除去率はひ素の場合より低い。

第6表 余市産なし（千両）の果皮に残留するひ素および銅の洗浄効果試験

| 試料番号 | ひ素残留量 (As ₂ O ₃ として ppm) | | | 銅残留量 (Cuとして ppm) | | | | | |
|------|---|------|------|---------------------|------|------|------|------|----|
| | 洗浸なし | 水 | 中性洗剤 | 洗浸なし | | 水 | | 中性洗剤 | |
| | | | | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 | 0分 | 1分 |
| 1 | 0.40 | 0.10 | 0.06 | 0.04 | 2.80 | 2.20 | 1.50 | 1.24 | |
| 2 | 0.60 | 0.08 | 0.08 | 0.04 | 2.40 | 2.04 | 1.60 | 0.76 | |
| 3 | 0.56 | 0.10 | 0.06 | 0.02 | 1.98 | 1.92 | 0.98 | 0.60 | |
| 平均値 | 0.52 | 0.09 | 0.07 | 0.03 | 2.39 | 2.05 | 1.36 | 0.87 | |

注 1) 中性洗剤溶液としてライポンF (7 gを水4 ℥に溶解) を用いた。

2) 水洗は3 ℥留水中で行なった。

第7表 余市産ぶどう（カメレス）の果皮に残留するひ素および銅の洗浄効果試験

| 試料番号 | ひ素残留量 (As ₂ O ₃ として ppm) | | | 銅残留量 (Cuとして ppm) | | | | | |
|------|---|------|------|---------------------|------|------|------|------|----|
| | 洗浸なし | 水 | 中性洗剤 | 洗浸なし | | 水 | | 中性洗剤 | |
| | | | | 0分 | 1分 | 1分 | 3分 | 0分 | 1分 |
| 1 | 1.00 | 0.60 | 1.00 | 0.20 | 0.76 | 0.80 | 0.60 | 0.60 | |
| 2 | 1.50 | 1.00 | 1.00 | 0.40 | 0.92 | 0.72 | 0.64 | 0.56 | |
| 3 | 1.20 | 1.00 | 0.80 | 0.20 | 1.00 | 0.64 | 0.60 | 0.40 | |
| 平均値 | 1.20 | 0.87 | 0.93 | 0.27 | 0.89 | 0.72 | 0.61 | 0.52 | |

注 1) 中性洗剤溶液としてライポンF (7 gを水4 ℥に溶解) を用いた。

2) 水洗は3 ℥留水中で行なった。

第8表 残留農薬の平均値より算出したひ素および銅の除去率

| 生産地域 | 果種類 | ひ素除去率(%) | | | 銅除去率(%) | | | |
|------|---------------------|----------|-------|-------|---------|-------|-------|----|
| | | 水 | 中性洗剤 | 1分 | 1分 | 3分 | 1分 | 1分 |
| | | | | 1分 | 1分 | 3分 | 1分 | 1分 |
| 余市 | りんご (ゴールデンデリシャス) | 46.15 | 76.92 | 84.62 | 35.58 | 45.19 | 60.58 | |
| | なし (千両) | 82.69 | 86.54 | 94.23 | 14.23 | 43.10 | 63.60 | |
| | ぶどう (カメレス) | 27.50 | 22.50 | 77.50 | 19.10 | 31.46 | 39.33 | |
| 江別乙 | りんご (ゴールデンデリシャス) | 77.59 | 88.68 | 94.34 | 40.44 | 52.21 | 68.38 | |
| 音江 | りんご (レッドゴールド) | 42.86 | 64.29 | 85.71 | 33.57 | 37.76 | 67.83 | |
| | りんご (アーリー) | 51.52 | 78.79 | 87.88 | 52.48 | 59.57 | 73.76 | |

値であった。

音江産りんご（レッドゴールド）については第4表に示すごとく、ひ素の残留量の平均値は0.14 ppmであり、江別乙産のりんごより低かった。洗浄試験は水1分間で0.08 ppm、中性洗剤溶液1分間で0.05 ppm、3分間では0.02 ppmと減少し、その除去率は第8表に示すごとく、水1分間で42.86%，中性洗剤溶液1分間で64.24%，3分間では68.38%であり、除去率はひ素の場合より低い。

は 85.71 % と良好であった。さらに銅についてはその平均残留量は 1.43 ppm であり、水 1 分間洗浄で 0.95 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 0.89 ppm、3 分間では 0.46 ppm と残留し、その除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 33.57%，中性洗剤溶液 1 分間で 37.76%，3 分間では 67.3% とやはり 3 分間洗浄が一番除去率が良かった。

また同じ音江産りんご（アサヒ）については第 5 表に示すごとく、ひ素の平均残留量は 0.33 ppm とレッドゴールドより多少高い値であった。洗浄試験は水 1 分間で、0.16 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 0.07 ppm、3 分間では 0.04 ppm であり、除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 51.52%，中性洗剤溶液 1 分間で 78.79%，3 分間では 87.88% であり、レッドゴールドより除去率が良かった。

さらに銅については、その残留量の平均値は 1.41 ppm、洗浄試験では水 1 分間で 0.67 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 0.57 ppm、3 分間では 0.37 ppm 残留しており、その除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 52.48%，中性洗剤溶液 1 分間で 59.57%，3 分間では 73.76% とやはりレッドゴールドより除去率が良かった。

なしの場合

余市産のなしについては、第 6 表に示すごとく、ひ素の残留量の平均値をみると 0.52 ppm であり、洗浄試験は水 1 分間で 0.09 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 0.07 ppm、3 分間では 0.03 ppm 残留し、その除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 82.69% とりんごに比較して除去率が高く、中性洗剤溶液 1 分間で 86.54%，3 分間では 94.23% と、いづれも高い除去率を示した。

また銅については、その残留量の平均値は 2.39 ppm とりんご、ぶどうに比較して 2 倍強の残留量を示した。洗浄試験では 1 分間で 2.05 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 1.36 ppm、3 分間では 0.87 ppm に減少し、その除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 14.23%，中性洗剤溶液 1 分間で 43.10%，3 分間では 63.60% とあまりかんばしくなかった。

ぶどうの場合

余市産ぶどうについては第 7 表に示すごとく、ひ素の残留量の平均値は 1.20 ppm と、りんご、なしに比較して高い数値を示した。洗浄試験は水 1 分間で 0.87 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 0.93 ppm、3 分間では 0.27 ppm であり、その除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 27.50%，中性洗剤溶液 1 分間で 22.50% と水 1 分間の場合より低かった、3 分間では 77.50% と一番洗浄効果がよかったです。さらに銅の残留量については、その平均値は 0.89 ppm であり、洗浄試験は水 1 分間で 0.72 ppm、中性洗剤溶液 1 分間で 0.61 ppm、3 分間では 0.52 ppm と減少し、その除去率は第 8 表に示すごとく、水 1 分間で 19.10%，中性洗剤溶液 1 分間で 31.46%，3 分間では 39.33% であり、りんご、なしに比較して非常に除去率が悪かった。

結語

1) りんご、なし、ぶどうについて、ひ素および銅の残留量を調べたところ、ひ素については余市産ぶどうが一般に残留量が高く 0.75~1.20 ppm の範囲にあり、りんご、なしは 0.08~0.6 ppm の範囲にあった。また銅については余市産なし 1.98~2.80 ppm の範囲にあり、この数値は他に比較して高く、りんご、ぶどうは 0.76~1.68 ppm の範囲にあった。

2) 洗浄試験では、ひ素の除去率は水 1 分間でぶどうの 27.50% が一番低く、その他は 42.86~82.69% の範囲にあった。また中性洗剤溶液 1 分間の洗浄では、やはりぶどうの 22.50% が一番低く、その他は 64.29~88.68% の範囲にあり、3 分間洗浄では同じくぶどうが一番低く 77.50% であり、りんご、なしは 84.62~94.34% と 3 分洗浄の効果が一番良かった。

3) 銅の除去率についてみると水 1 分間では、なし 14.23%，ぶどうが 19.10% と低く、りんごは 33.57~52.48% の範囲にあり、中性洗剤溶液の 1 分間では、ぶどうが 31.46%，りんご（レッドゴールド）が 37.76% と低く、その他は 43.10~59.57% の範囲にあった。また 3 分間洗浄ではぶどうの 39.33% を除いては 60.58~73.76% の範囲にあったが、除去率はひ素の場合よりも 20% ほど悪かった。

4) このように品種別、地区別による農薬残留量に差があるのは、農薬を使用する場合の使用量、使用時期ならびに展着剤等の使用の差によるためと考えられる。このため果皮に付着する農薬の除去には、中性洗剤溶液による 3 分間以上の洗浄を行わなければ 90% 以上の除去は困難と考えられる。

なお本研究は厚生省の厚生科学研究所費の補助によるものである。

文献

1) 日本薬学会編：衛生試験法注解、P. 292 (1965)

2) " ; " P. 307 (1965)

21 Agricultural Pesticide Residues in Several Fruits

Yoshihiko Tankawa and Masayuki Nakane
(Hokkaido Institute of Public Health)

The problem of the agricultural pesticide residues has fostered a growing interest from the view point of food hygiene.

The authors investigated on the residues of arsenic and copper in several fruits which were harvested in Hokkaido and also on the effect of washing with synthetic detergents.

The results of the survey were reported on 13 samples of apples, 3 samples of grapes and 3 samples of pears collected from farmers.