

農薬による食品の汚染について (第4報)  
1973年度北海道産野菜果実中における農薬の残留状況

Studies on the Agricultural Chemical Residues in Foods (Part 4)  
Pesticide Residues in Vegetables and Fruits Produced in  
Hokkaido in 1973

堀 義宏 丹川 義彦 山本 勇夫  
河井 保人 設楽 泰正 佐藤 芳枝  
森 量夫

Yoshihiro Hori, Yoshihiko Tankawa, Isao Yamamoto,  
Yasuhito Kawai, Yasumasa Shitara, Yoshie Sato and Kazuo Mori

調査目的

ここ数年来、著者らは北海道産の野菜および果実中の有機塩素系農薬の残留状況についての調査を実施してきた<sup>1)</sup>。

1973年度はこれまで未調査であった野菜および果実について調査を行なうとともに、さらに前回までの調査で農薬残留量の高かったものについても追跡調査を行ない若干の知見を得たので報告する。

調査方法

1. 試料の採取

試料は北海道内の産地および市場などから適宜に購入し、採取した。検体約 1kg をミキサーで細切、均一化し、その150g を試料とした。また玄米および豆類は500g を60メッシュの標準篩を通るように粉碎した後、その150g を試料とした。

2. 試料より農薬の抽出

試料150g を取り、アセトン 100ml, n-ヘキサン 150ml を加えて10分間振とう機で激しく振とうした後、遠心分離する。さらに下層を n-ヘキサン 150ml を加えて同様に操作し、全 n-ヘキサン層を 2%塩化ナトリウム溶液 500ml で2回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで脱水後、Kuderuna-Danish 型濃縮器を用いて約 10ml まで濃縮した。ただし、大根の場合はこの条件ではチャート上で妨害物質のため BHC と重複し定量が不可能なのでアセトン, n-ヘキサン混液 (1:4) で抽出した。玄米および豆類は、n-ヘキサン 250ml で2回抽出し、脱水後、約 10ml まで濃縮した。以後アセトンと液々分配を行なった。

3. クリーンアップ

あらかじめ 140°C の乾燥器で1夜 (約15時間) 加熱した後、使用前1時間デンセーター中で放冷して調製したフロリジル (Floridin Co. 製 60~100 メッシュ) 20g を内径 2.2cm, 長さ 30cm のカラムクロマトグラフィー用ガラス管に n-ヘキサンをを用いた湿式法で充てんし、さらに無水硫酸ナトリウムを約 1cm になるように積層した。15% エチルエーテル含有 n-ヘキサン液 150ml を流出させてフロリジルを洗浄した後、試料抽出液を静かに注入し、15% エチルエーテル含有 n-ヘキサン液 150ml を用いて毎分 5ml の割合で溶出を行なった。溶出液は Kuderuna-Danish 型濃縮器を用いて 5ml まで濃縮し、ガスクロマトグラフィー用検液とした。

4. ガスクロマトグラフィー

ガスクロマトグラフィーは、エレクトロンキャプチャー検知器付き (Ni<sub>63</sub>) 島津 4A および 5A 型ガスクロマトグラフにより行なった。その条件は次のとおりである。

液相	2% QF-1	1.5% OV-17
カラムの長さ	2m	2m
および内径	4mm	3mm
カラム固定相	ガスクローム Q	Shimalite W
カラム温度	170°C	210°C
検知器温度	280°C	280°C

調査結果

1973年度は、北海道産の野菜、果実19品目 133 検体を採取し、分析した。その結果は Table 1 および Table 2 に示すとおりで、各検体中の有機塩素系農薬残留量の最高値、最低値および平均値を示してある。

1973年度に新たに調査した検体は、レタス、ブドウ、えんどう豆および大根 (根部) で、これらの検体からは

Table 1. Organochlorine Pesticide Residues in Fruits and Grains in 1973 (ppm)

Sample	No. of Sample	BHC					DDT					Aldrin	Dieldrin	Endrin	Hepta-chlor Epoxide	
		α-	β-	γ-	δ-	Total	pp'-DDT	pp'-DDE	pp'-DDD	op'-DDD	Total					
Apple	Max.	tr.	tr.	0.001	n. d.	0.001	0.002	0.005	n. d.	0.001	0.007	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Min.	tr.	n. d.	tr.	n. d.	tr.	tr.	tr.	n. d.	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	tr.	n. d.	tr.	n. d.	tr.	0.001	0.002	n. d.	tr.	0.003	0.003	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Grape	Max.	0.001	tr.	tr.	tr.	0.001	0.007	0.002	n. d.	0.002	0.011	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	n. d.
	Min.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0.001	tr.	n. d.	tr.	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	0.003	tr.	n. d.	0.001	0.005	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Strawberry	Max.	0.001	0.002	0.002	tr.	0.005	0.001	tr.	n. d.	tr.	0.001	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	tr.
	Min.	tr.	n. d.	tr.	n. d.	tr.	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	tr.	n. d.	tr.	n. d.	0.001	tr.	tr.	n. d.	tr.	tr.	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	n. d.
Corn immature	Max.	n. d.	n. d.	0.001	n. d.	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Min.	n. d.	n. d.	0.001	n. d.	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	n. d.	n. d.	0.001	n. d.	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Pea	Max.	tr.	tr.	0.002	n. d.	0.002	0.006	0.001	n. d.	0.001	0.008	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	tr.
	Min.	tr.	tr.	tr.	n. d.	0.001	tr.	tr.	n. d.	tr.	tr.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	tr.	tr.	0.001	n. d.	0.001	0.002	tr.	n. d.	tr.	0.002	n. d.	tr.	n. d.	n. d.	n. d.
Red bean	Max.	tr.	n. d.	0.002	n. d.	0.002	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Min.	tr.	n. d.	0.001	n. d.	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	tr.	n. d.	0.001	n. d.	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
Rice	Max.	0.103	0.010	0.036	n. d.	0.149	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Min.	tr.	n. d.	0.001	n. d.	0.002	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.
	Mean	0.018	0.002	0.007	n. d.	0.027	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.

tr. : trace (<0.001)

n. d. : not detected

Total BHC : combined total of α-, β-, γ- and δ-BHC

Total DDT : combined total of pp'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDD and op'-DDT

(All signs are the same in following Tables)

Table 2. Organochlorine Pesticide Residues in Vegetables in 1973 (ppm)

Sample	No. of Sample	BHC			DDT			Aldrin	Dieldrin	Endrin	Hepta-chlor Epoxide	
		$\alpha$ -	$\beta$ -	$\gamma$ -	$\delta$ -	Total	pp'-				DDE	DDD
Tomato	6	Max.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	tr.
		Min.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Spinach	14	Max.	0.096	0.025	0.010	0.182	0.034	0.006	n.d.	0.005	0.002	0.016
		Min.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.
		Mean	0.004	0.003	tr.	0.021	0.010	0.001	n.d.	0.002	n.d.	0.001
Cucumber	6	Max.	0.009	0.006	tr.	0.016	0.001	tr.	n.d.	0.003	0.003	0.016
		Min.	tr.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	0.002	tr.	0.001	tr.	0.005	tr.	n.d.	tr.	tr.	0.002
Sweet pepper	6	Max.	0.005	0.003	0.003	0.009	0.004	0.001	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Min.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	0.001	tr.	tr.	0.002	0.001	tr.	n.d.	n.d.	0.001	n.d.
Lettuce	6	Max.	tr.	tr.	n.d.	0.003	tr.	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Min.	tr.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	0.004	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	tr.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	0.001	n.d.	n.d.	0.002	n.d.
Potato	20	Max.	0.002	0.002	n.d.	0.004	0.008	0.001	tr.	0.001	0.001	0.039
		Min.	n.d.	tr.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.
		Mean	tr.	tr.	n.d.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.
Cabbage	6	Max.	0.001	0.001	n.d.	0.003	0.006	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
		Min.	tr.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pumpkin	6	Max.	0.005	0.010	0.004	0.020	tr.	tr.	n.d.	n.d.	tr.	0.025
		Min.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.
		Mean	0.001	0.001	tr.	0.005	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.
Chinese Cabbage	6	Max.	tr.	0.001	n.d.	0.001	0.002	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	0.001
		Min.	n.d.	tr.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	n.d.	tr.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Japanese radish root	6	Max.	tr.	tr.	tr.	0.001	0.017	0.006	n.d.	0.006	0.005	0.012
		Min.	n.d.	tr.	n.d.	tr.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	tr.	n.d.	tr.	tr.	tr.	tr.	tr.	n.d.	tr.	n.d.
Japanese radish greens	6	Max.	tr.	tr.	n.d.	tr.	0.004	0.001	n.d.	0.001	0.003	0.004
		Min.	n.d.	tr.	n.d.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	tr.	tr.	n.d.	tr.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.
Great edible burdock	5	Max.	tr.	tr.	n.d.	tr.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	tr.	tr.
		Min.	tr.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
		Mean	tr.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	tr.	n.d.

Table 3. Organochlorine Pesticide Residues in Vegetables and Fruits from 1969 to 1973 (ppm)

Sample	No. of Sample	Date	Total BHC	Total DDT	Dieldrin	Endrin	District
Tomato	7	1970	0.011	0.003	tr.	—	Asahikawa 3, Murooran 2, Obihiro 2
	6	1973	tr.	tr.	n. d.	n. d.	Murooran 3, Iwamizawa 3
Apple	18	1969	0.009	0.049	—	—	Asahikawa 3, Yoichi 3, Aomori 3, Sapporo 6, Murooran 3
	7	1973	tr.	0.003	n. d.	n. d.	Fukushima 1, Fukagawa 3, Takikawa 3
Strawberry	6	1970	0.030	0.019	—	—	Asahikawa 2, Obihiro 2, Murooran 2
	6	1973	0.001	tr.	tr.	n. d.	Yoichi 3, Iwanai 3
Cucumber	6	1970	0.021	0.003	—	—	Asahikawa 2, Obihiro 1, Kitami 1, Murooran 2
	10	1971	0.025	tr.	0.002	n. d.	Kitami 2, Kuchian 1, Nayoro 3, Chitose 2, Oshima 2
	6	1973	0.005	0.001	0.006	tr.	Takikawa 3, Asahikawa 3
Spinach	7	1970	0.008	0.060	—	0.045	Asahikawa 3, Obihiro 2, Murooran 2
	15	1971	0.025	0.094	0.003	0.004	Kuchian 3, Nayoro 3, Chitose 3, Oshima 3, Kitami 3
	10	1972	0.018	0.016	0.004	n. d.	Bibai 5, Ebetsu 5
	14	1973	0.021	0.014	0.002	n. d.	Ebetsu 3, Oshima 5, Bibai 3, Kitami 3
Potato	15	1970	0.004	0.014	0.006	tr.	Bihoro 3, Yakumo 3, Kuchian 3, Shintoku 3, Shibetsu 3
	21	1971	0.004	0.004	0.003	tr.	Kitami 3, Oshima 7, Kuchian 3, Chitose 3, Nayoro 3, Kenbuchi 2
	16	1972	0.004	0.002	tr.	tr.	Kuchian 6, Asahikawa 5, Oshima 5
	20	1973	tr.	0.001	tr.	tr.	Furano 3, Oshima 5, Murooran 3, Iwamizawa 3, Kuchian 3, Fukagawa 3
Corn immature	6	1971	0.002	tr.	tr.	tr.	Asahikawa 2, Obihiro 2, Iwanai 2
	3	1973	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	Asahikawa 3
Rice	14	1971	0.026	tr.	n. d.	n. d.	Kitami 2, Nayoro 3, Oshima 3, Kuchian 3, Chitose 3
	6	1973	0.027	n. d.	n. d.	n. d.	Furano 3, Uni 3
Sweet pepper	10	1972	0.004	0.001	tr.	n. d.	Chitose 5, Takikawa 5
	6	1973	0.002	0.001	n. d.	n. d.	Kitami 3, Nayoro 3
Cabbage	11	1972	0.005	tr.	0.001	tr.	Iwamizawa 6, Date 5
	6	1973	0.001	tr.	n. d.	n. d.	Ebetsu 3, Yoichi 3
Great edible burdick	6	1972	0.015	0.001	tr.	n. d.	Iwamizawa 4, Iwanai 2
	5	1973	tr.	tr.	tr.	n. d.	Bibai 3, Ikeda 2
Pumpkin	10	1972	0.017	0.003	0.011	0.001	Uni 5, Iwanai 5
	6	1973	0.005	tr.	n. d.	0.001	Iwanai 3, Obihiro 3
Chinese Cabbage	11	1972	0.001	0.002	tr.	tr.	Chitose 5, Takikawa 6
	6	1973	tr.	tr.	n. d.	n. d.	Murooran 3, Furano 3
Japanese Radish greens	10	1972	0.012	0.003	tr.	0.001	Oshima 5, Ebetsu 5
	6	1973	tr.	0.001	tr.	tr.	Ebetsu 3, Asahikawa 3
Red bean	10	1972	0.001	tr.	n. d.	n. d.	Ikeda 5, Honbetsu 5
	6	1973	0.001	n. d.	n. d.	n. d.	Obihiro 3, Ikeda 3

BHC, DDT とともに残留量が低く、最高でも許容量の約 1/10であった。ドリン剤の残留については、0.005 ppm 以下を不検出と決められている。しかし、著者らは他の農薬と同様に 0.001 ppm 以上検出されたものは数値として表に示した。

大根の根部からは、Endrin が1検体から 0.005 ppm 検出され、また、Dieldrin も 0.006 ppm 検出された。これら4種類以外の検体は数年前から調査しているものであるが、1973年度は、果実および豆類は BHC, DDT とともにきわめて低い残留量で、ドリン剤も 0.001 ppm 以下か不検出であった。野菜では、ほうれん草の残留量が高く1検体から BHC が許容量の 0.2 ppm に近い量で検出され DDT も、特に p, p'-DDT が高く検出されたものがあつた。また Dieldrin が1検体から 0.005 ppm 検出された。他の野菜は、BHC, DDT とともに残留量が低かったが、きょうりから Dieldrin が 0.030 ppm 検出され、また、許容基準がないが、かぼちゃから Endrin が 0.010 ppm と高い残留量を示した。

Table 3 は、各検体中の有機塩素系農薬残留量の年次変化を示したもので、数値は平均値を示してある。

採取場所は年度によって異なるが、表からも明らかのように、Total BHC の残留量に関しては、ほうれん草や米のように減少の変化が見られないものもあるが、一般に減少の割合が顕著で、特にいちごは1970年の 0.030 ppm から1973年の 0.001 ppm と 1/30 に減少している。Total DDT に関しても BHC と同様に減少の傾向が著しく認められた。Dieldrin は、きょうりおよびほうれん草以外は検出されても痕跡程度でほとんどが検出されなくなった。Endrin は、かぼちゃから検出されただけで、他の検体からは検出されなくなった。

DDT は1970年5月1日から、また、ドリン剤は1971年3月30日、BHC は1971年4月1日から野菜、果実への使用が禁止になった。上記の調査結果の示すとおり、1970、

1971年頃にはかなり残留していた検体もこれを境にして年次毎に減少の傾向を示している。しかし、これら有機塩素系農薬は数年から10数年も土壌中に残留するといわれている。また、野菜の種類によって土壌からの農薬の吸収も異なる。したがってある野菜中に農薬が全く検出されなくなったとしてもその土壌中にはまだ農薬が残留していることが考えられるので、土壌およびほうれん草、きょうりなどの残留量の高い食品については、これからも調査していく必要があるものと思われる。

## 要 約

- 1) 1973年度19品目 133 検体について、北海道産の野菜および果実中に残留する農薬の定量を行なった。
- 2) BHC の残留量は、許容量を超えるものがなく、ほとんどの検体は低い値を示したが、ほうれん草および玄米はやや高い値を示した。
- 3) DDT については、ほとんどの検体が低い残留量を示した。
- 4) Dieldrin については、きょうりおよび大根の根部から1検体ずつ許容量を超えるものが検出された。
- 5) Endrin については、許容基準のないかぼちゃから 0.010 ppm 検出された。
- 6) 1969年より1973年まで継続して行なわれた検体については、ほとんどの検体で、有機塩素系農薬の残留量は年次毎に減少の傾向が見られた。

終わりにのぞみ、この調査を行なうに当たり試料の採取その他にご協力いただいた北海道衛生部食品衛生課並びに道内保健所の各位に厚く感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 森 量夫他：道衛研所報，21, 169 (1971)
- 2) 堀 義宏他： 同上 ，23, 81 (1973)