

農薬による食品の汚染について(第17報)
1984~1985年度、北海道産農産物中における農薬の残留状況

Studies on the Agricultural Chemical Residues
in Food (Part 17)
Pesticide Residues in Agricultural Products
Produced in Hokkaido in 1984~1985

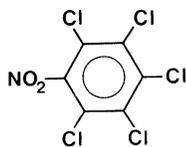
堀 義宏 長南 隆夫 西澤 信*

Yoshihiro Hori, Takao Chonan and Makoto Nishizawa

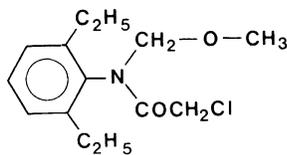
目 的

著者らは北海道産農産物中の有機塩素系農薬の残留状況を明らかにするため1970年より調査を行ってきた^{1)~8)}。今回は1984~1985年の2年間に行った農産物中の有機塩素系農

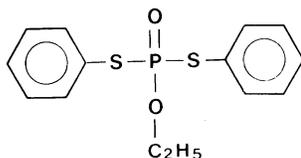
薬(BHC, DDT, ドリン剤, ケルセン, ヘプタクロール・エポキシド)と1985年に図1に示したキントゼン(有機塩素系殺菌剤), アラクロール(酸アミド系除草剤), エディフェンホスおよびIBP(有機リン系殺菌剤)の4農薬を加えてその残留調査を行ったのでここに報告する。



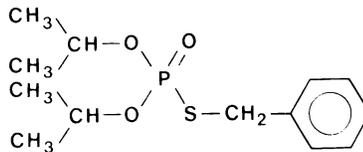
キントゼン



アラクロール



エディフェンホス



IBP

図1 新たに分析対象とした農薬の化学構造

調 査 方 法

1. 試料

試料は1984~1985年において、北海道内で生産、販売さ

れた農産物で、生産者、農協および市場から入手した。

2. 農薬の抽出および精製

農薬の抽出および精製は、従来行ってきたBHC, DDT等の農薬は今回の調査から新公定法⁹⁾に準じて行った。また、キントゼン、アラクロール、エディフェンホスおよびIBPは小林らの方法¹⁰⁾に準じて行った。

*現北海道大学薬学部

3. ガスクロマトグラフィー

ECD 検出器 (⁶³Ni) 付島津 GC-5A, GC-7A 型ガスクロマトグラフおよび FPD 検出器付 Yanaco-G180 型ガスクロマトグラフを用い、表 1 に示す条件で測定した。

結果および考察

1984~1985年に採取したきゅうり、ばれいしょおよびほうれんそう中の残留有機塩素系農薬の最高値、最低値および平均値を表 2 に示した。

これら 3 種類の野菜は過去の調査でドリッジ剤による汚染度の高かったもので、毎年継続して残留調査を行ってきたが、ディルドリンについては、今回の調査結果でもきゅうりから残留許容基準値 (0.02 ppm) を上回ったものが1984年 1 検体 (0.025 ppm)、1985年 1 検体 (0.067 ppm) それぞれ検出された。また、ばれいしょからも残留許容基準値(不検出-0.005 ppm以下) を上回ったものが1984年 1 検体 (0.014 ppm)、1985年 1 検体 (0.006 ppm) それぞれ検出された。前回の調査⁸⁾では、1982年および1983年のきゅうりとは

表1 ガスクロマトグラフィーの測定条件

| 対象農薬 | BHC, DDT, ドリッジ剤等 | | キントゼン, アラクロール | | エディフェンホス | IBP |
|------------|------------------------|---|------------------------|---|----------|---------------|
| 検出器 | ECD | | ECD | | FPD | FPD |
| 液相 | 1.5%OV-17 | 2%DEGS +0.5%H ₃ PO ₄ | 2%OV-17 | 2%DEGS +0.5%H ₃ PO ₄ | 2%QF-1 | 0.5% OV-17 |
| 担体 | ガスクロムQ | クロモソルプW | ガスクロムQ | クロモソルプW | クロモソルプW | ガスクロムQ |
| カラムの長さ(m) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| カラムの内径(mm) | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 窒素ガス | 1.2cm ³ /kg | 1.2cm ³ /kg | 1.2cm ³ /kg | 1.25cm ³ /kg | 30ml/min | 20ml/min |
| カラム温度(°C) | 215 | 185 | 200 | 185 | 240 | 200 |
| 注入口温度(°C) | 270 | 230 | 260 | 230 | 260 | 230 |
| 検出器温度(°C) | 300 | 280 | 280 | 280 | 280 | 280 |

表2 1984~1985年度きゅうり、ばれいしょおよびほうれんそう中の有機塩素系農薬残留量

(単位: ppm)

| | 調査年 | 試料数 | | 総BHC | 総DDT | ディルドリン (+アルドリッジ) | エンドリン | ケルセン | ヘブタクロール | ヘブタクロール ・エポキシド |
|--------|------|-----|----|-------|-------|---------------------|-------|-------|---------|-------------------|
| きゅうり | 1984 | 15 | 最高 | tr | 0.009 | 0.025 | nd | 0.550 | nd | 0.060 |
| | | | 最低 | nd | nd | nd | — | nd | — | nd |
| | | | 平均 | nd | 0.002 | 0.003 | — | 0.070 | — | 0.010 |
| | 1985 | 10 | 最高 | 0.003 | 0.003 | 0.067 | tr | nd | nd | 0.100 |
| | | | 最低 | nd | nd | nd | nd | — | — | nd |
| | | | 平均 | tr | 0.001 | 0.009 | nd | — | — | 0.015 |
| ばれいしょ | 1984 | 15 | 最高 | nd | tr | 0.014 | nd | nd | nd | 0.006 |
| | | | 最低 | — | nd | nd | — | — | — | nd |
| | | | 平均 | — | nd | 0.001 | — | — | — | 0.001 |
| | 1985 | 15 | 最高 | 0.003 | 0.017 | 0.006 | nd | nd | nd | 0.008 |
| | | | 最低 | nd | nd | nd | — | — | — | nd |
| | | | 平均 | tr | 0.001 | tr | — | — | — | 0.001 |
| ほうれんそう | 1984 | 15 | 最高 | 0.015 | 0.015 | tr | nd | 0.006 | nd | 0.005 |
| | | | 最低 | nd | nd | nd | — | nd | — | nd |
| | | | 平均 | 0.002 | 0.005 | nd | — | 0.001 | — | tr |
| | 1985 | 12 | 最高 | 0.003 | 0.002 | nd | nd | 0.012 | nd | tr |
| | | | 最低 | nd | nd | — | — | nd | — | nd |
| | | | 平均 | 0.001 | tr | — | — | 0.001 | — | nd |

tr: 痕跡(0.001ppm未満), nd: 検出せず

れいしょからは残留許容基準値を上回るディルドリンは検出されていない。前回と今回の試料は同一地点から採取したものでないこと、また、ディルドリンは現在使用されていないことを考えると、ディルドリンの土壌残留に地域的差があることが示唆される。

一方、ほうれんそう中のディルドリン残留量は、1984年には15検体中1検体から痕跡程度(0.001 ppm以下)検出されただけであり、また、1985年は12検体すべて不検出であった。ほうれんそうに関しては1980年より残留許容基準値(不検出-0.005 ppm以下)を上回る試料は見出されておらず、明らかに減少の傾向を示している。

その他のBHC、DDT、ヘプタクロールおよびヘプタクロール・エポキシドについては、きゅうり、ばれいしょおよびほうれんそうとも前回の調査⁹⁾と同程度の残留量であった。

表3にレタス、すいか、小豆、ブドウ、はくさい、いちご、アスパラガスおよびトマトの8種類の農産物中の有機塩素系農薬の調査結果を示した。

これら8種類の農産物には、BHC、DDT、ドリノ剤、ヘプタクロールおよびヘプタクロール・エポキシドがほとんど検出されなかった。しかし、ケルセンについては表2に見られるきゅうりと同様にいちご、ブドウおよびトマトから残留許容基準値を上回ったものは見出されなかったが、きゅうりで最高0.550 ppm、いちご0.087 ppm、ブドウ0.160 ppm、トマト0.054 ppm検出された。

果実の場合、ケルセンは果皮からは検出されるが果肉からはほとんど検出されないことから、ケルセンの残留は土壌からの吸収でなく散布時の果皮への付着によるという報告がある^{11,12)}。また、リンゴの果皮におけるケルセンの残留

表3 1984~1985年度北海道産農産物中の有機塩素系農薬残留量

(単位: ppm)

| | 調査年 | 試料数 | | 総BHC | 総DDT | ディルドリン (+アルドリノ) | エンドリン | ケルセン | ヘ ク ロ ー ル | ヘ プ タ ク ロ ー ル ・ エ ポ キ シ ド |
|--------|------|-----|----|-------|------|--------------------|-------|-------|-----------------------|---|
| レタス | 1984 | 4 | 最高 | nd | tr | nd | nd | nd | nd | tr |
| | | | 最低 | — | nd | — | — | — | nd | |
| | | | 平均 | — | nd | — | — | — | nd | |
| すいか | 1984 | 6 | 最高 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| | | | 最低 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | 平均 | — | — | — | — | — | — | |
| 小豆 | 1984 | 5 | 最高 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| | | | 最低 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | 平均 | — | — | — | — | — | — | |
| ブドウ | 1984 | 13 | 最高 | nd | tr | nd | nd | 0.160 | nd | nd |
| | | | 最低 | — | nd | — | — | nd | — | — |
| | | | 平均 | — | nd | — | — | 0.012 | — | — |
| はくさい | 1984 | 6 | 最高 | nd | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| | | | 最低 | — | — | — | — | — | — | |
| | | | 平均 | — | — | — | — | — | — | |
| いちご | 1984 | 6 | 最高 | 0.005 | nd | nd | nd | tr | nd | nd |
| | | | 最低 | nd | — | — | — | nd | — | — |
| | | | 平均 | tr | — | — | — | nd | — | — |
| | 1985 | 6 | 最高 | tr | nd | nd | nd | 0.087 | nd | nd |
| | | | 最低 | nd | — | — | — | nd | — | — |
| | | | 平均 | tr | — | — | — | 0.030 | — | — |
| アスパラガス | 1985 | 6 | 最高 | 0.001 | nd | nd | nd | nd | nd | nd |
| | | | 最低 | nd | — | — | — | — | — | |
| | | | 平均 | tr | — | — | — | — | — | |
| トマト | 1985 | 6 | 最高 | nd | nd | nd | nd | 0.054 | nd | nd |
| | | | 最低 | — | — | — | — | nd | — | — |
| | | | 平均 | — | — | — | — | 0.009 | — | — |

tr: 痕跡(0.001ppm未満), nd: 検出せず

量はケルセン散布後経時的に減少の傾向を示すことが明らかにされている^{11),13)}。

表4にきゅうり、いちごおよびブドウ（トマトには基準がない）におけるケルセンの農薬残留に関する安全使用基準（北海道関係分）¹⁴⁾を示した。ケルセン散布の場合、散布から収穫までの期間が非常に短かく、野菜でもケルセンの表面付着による残留が考えられることから、ケルセンの散布から収穫までの期間を長くすることによりケルセンの残留量を減少させることが可能と思われるので、この点に留意して今後調査する必要がある。

表5に、玄米についてはエディフェンホスおよびIBP、はくさいについてはキントゼン、キャベツについてはキントゼンおよびアラクロールについて調査した結果を示したが、いずれの農薬も検出されなかった。なお、現在使用されているこれら4農薬についての残留許容基準は設定されていない。

表4 ケルセンを含有する製剤の農薬残留に関する安全使用基準、抜粋（北海道関係分）

| 農作物 | 剤型 | 使用方法 | 使用期間 | 使用回数 | 残留許容基準(ppm) |
|------|--------|------|---------|------|-------------|
| きゅうり | 乳剤、水和剤 | 散布 | 収穫前日まで | 2 | 2 |
| いちご | 乳剤、水和剤 | 散布 | 収穫3日前まで | 2 | 3 |
| ぶどう | 乳剤、水和剤 | 散布 | 収穫7日前まで | 2 | 3 |

表5 キントゼン、アラクロール、エディフェンホスおよびIBPの残留量

| | 試料数 | キントゼン | アラクロール | エディフェンホス | IBP |
|------|-----|-------|--------|----------|-----|
| 玄米 | 10 | — | — | nd | nd |
| はくさい | 10 | nd | — | — | — |
| キャベツ | 10 | nd | nd | — | — |

—：調査せず

検出限界：キントゼン0.2ng/g、アラクロール1.5ng/g
エディフェンホス70ng/g、IBP20ng/g

要 約

1984～1985年に採取した北海道産の農産物について、対象農薬としてBHC、DDT、ドリノ剤等の有機塩素系農薬の他に1985年に新たにキントゼン、アラクロール、エディフェンホスおよびIBPを加えて、その残留状況を調査した。

1) 1984年および1985年のきゅうり、ばれいしよからそれ

ぞれ1検体ずつ残留許容基準値を上回るディルドリンが検出された。

2) きゅうり、いちご、ブドウおよびトマトから比較的高い濃度のケルセンが検出された。

3) キントゼン、アラクロール、エディフェンホスおよびIBPは検出されなかった。

終りに、貴重なアラクロール標準品を御供与いただいた国立衛生試験所大阪支所伊藤誉志男博士に厚くお礼申し上げます。また、本調査にあたり試料の採取に御協力いただいた北海道衛生部食品衛生課および道内各保健所の関係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：道衛研所報，23，81(1973)
- 3) 堀 義宏他：道衛研所報，24，117(1974)
- 4) 堀 義宏他：道衛研所報，25，117(1975)
- 5) 堀 義宏他：道衛研所報，26，53(1976)
- 6) 設楽泰正他：道衛研所報，27，72(1977)
- 7) 設楽泰正他：道衛研所報，28，57(1978)
- 8) 長南隆夫他：道衛研所報，34，49(1984)
- 9) 厚生省環境衛生局食品化学課，厚生省食品化学レポートシリーズ No. 23，“厚生省標準残留農薬分析法 Draft そのI”（昭和57年7月）
- 10) 小林加代子他：衛生化学，31（6），414(1985)
- 11) 金島弘恭他：道衛研所報，28，82(1978)
- 12) 金島弘恭他：道衛研所報，29，53(1979)
- 13) 設楽泰正他：道衛研所報，29，56(1979)
- 14) 北海道植物防疫協会，北海道除草剤協会，“昭和60年度農作物病害虫防除基準，除草剤使用基準”（昭和60年2月）