

農薬による食品の汚染について（第18報）  
1986～1987年度、北海道産農産物中に  
おける農薬の残留状況

Studies on Agricultural Chemical Residues in Food (Part 18)  
Pesticide Residues in Agricultural Products Produced  
in Hokkaido during 1986～1987

佐藤 正幸 長南 隆夫 堀 義宏

Masayuki Sato, Takao Chonan and Yoshihiro Hori

目 的

著者らは北海道内に産する野菜および果実中の有機塩素系農薬の残留状況を把握するため、1970年度より継続調査を行ってきた<sup>1～9)</sup>。

今回、対象農薬として従来からの有機塩素系農薬の他、有機塩素系殺菌剤であるクロロタロニル（2, 4, 5, 6-テトラクロロ-1, 3-ベンゼンジカルボニトリル）を加えて調査した結果を報告する。

調査方法

1. 試料

1986年6月から1987年10月に北海道内で生産・販売された農産物（ほうれんそう、いちご、みつば、えんどう、きゅうり、きやべつ、りんご、ばれいしょ、なし）を生産者、農協および市場から入手した。

2. 調査対象農薬

調査の対象とした農薬は、BHC ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -BHC), DDT (p, p'-DDT, p, p'-DDE, p, p'-DDD, o, p'-

DDT), ドリン剤（ディルドリン, アルドリン, エンドリン）、ヘプタクロル剤（ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド), ケルセン, アラクロール, キントゼン, クロロタロニルである。

3. 試験液の調製

公定法<sup>10)</sup>に準じて農薬を抽出後、抽出液をフロリジルカラム(10g)に負荷し、エーテル-n-ヘキサン混液(15:85) 150mlでアラクロールおよびクロロタロニル以外の有機塩素系農薬を溶出させた。つづいて残留農薬分析法<sup>11)</sup>に従って、n-ヘキサン-アセトン混液(99:1)100mlでカラムを洗浄し、n-ヘキサン-アセトン混液(95:5)120mlでアラクロールおよびクロロタロニルを溶出させた。溶出液をクデルナダニッシュ濃縮装置を用いて40°Cで減圧下濃縮し、n-ヘキサンで5mlにメスアップし試験液とした。

4. ガスクロマトグラフィーの測定条件

農薬の検出はECD検出器(<sup>63</sup>Ni)付の島津GC-5AおよびGC-7A型ガスクロマトグラフにより行った。ガスクロマトグラフィーの条件はTable 1に示すとおりである。

Table 1 Operating Conditions for Gas Chromatography

| Pesticide  | BHC, DDT etc. |   | Chlorothalonil, Quintozene |   |            | Alachlor                                  |
|--|---------------|---|----------------------------|---|------------|---|
| Liquid phase                                       | 2%OV-17       | 2%DEGS+0.5%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2%OV-17                    | 2%DEGS+0.5%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 2%OV-17    | 2%DEGS+0.5%H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| Solid support                                      | Gaschrom Q    | Chromosorb W                              | Gaschrom Q                 | Chromosorb W                              | Gaschrom Q | Chromosorb W                              |
| Carrier gas (N <sub>2</sub> , kg/cm <sup>2</sup> ) | 1.3           | 1.2                                       | 1.4                        | 1.2                                       | 1.3        | 1.2                                       |
| Column temp. (°C)                                  | 215           | 195                                       | 200                        | 185                                       | 205        | 195                                       |
| Injector temp. (°C)                                | 270           | 220                                       | 250                        | 230                                       | 260        | 220                                       |
| Detector temp. (°C)                                | 300           | 280                                       | 280                        | 300                                       | 300        | 300                                       |

Detector: ECD, Column dimensions: 2m×4mm i.d.

Table 2 Organochlorine Pesticide Residues in Agricultural Products from 1986 to 1987

| Samples    | Year |      | BHC              |                          |       |                 |       |       | DDT             |           |          |        |                 |                 | District (Number of samples)                      |      |
|------------|------|------|------------------|--------------------------|-------|-----------------|-------|-------|-----------------|-----------|----------|--------|-----------------|-----------------|---|------|
|            |      |      | $\alpha$ -<br>β- | $\gamma$ -<br>$\delta$ - | Total | p, p'-<br>Total | DDE   | DDD   | o, p'-<br>Total | (+Aldrin) | Dieldrin | Ecdrin | Hepta-<br>chlor | H. epox-<br>ide |   |      |
| Spinach    | 1986 | Max. | n.d.             | 0.006                    | 0.002 | 0.005           | 0.008 | 0.003 | n.d.            | 0.008     | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | Date(5), Kuriyama(5)<br>Iwamizawa(5)              |      |
|            |      | Min. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Mean | n.d.             | 0.001                    | n.d.  | 0.002           | n.d.  | n.d.  | n.d.            | 0.001     | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
| Strawberry | 1987 | Max. | 0.002            | 0.014                    | 0.003 | n.d.            | 0.019 | 0.018 | 0.012           | n.d.      | 0.030    | n.d.   | n.d.            | n.d.            | 0.002   | n.d. |
|            |      | Min. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Mean | 0.001            | 0.004                    | tr.   | n.d.            | 0.004 | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
| Mitsuba    | 1986 | Max. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | Fukagawa(3), Furubira(1)                          |      |
|            |      | Min. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | Nikit(1), Yoiichi(1)                              |      |
|            |      | Mean | 0.001            | 0.008                    | n.d.  | n.d.            | 0.006 | 0.014 | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | 0.051   |      |
| Peas       | 1987 | Max. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | 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.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Mean | n.d.             | 0.004                    | n.d.  | n.d.            | 0.003 | 0.007 | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | 0.012   |      |
| Cucumber   | 1986 | Max. | n.d.             | tr.                      | n.d.  | tr.             | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Min. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Mean | n.d.             | 0.002                    | 0.004 | n.d.            | 0.007 | 0.008 | 0.004           | n.d.      | 0.011    | 0.073  | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
| Cabbage    | 1987 | Max. | n.d.             | 0.001                    | n.d.  | 0.004           | 0.010 | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Min. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Mean | n.d.             | 0.004                    | n.d.  | n.d.            | 0.002 | 0.001 | n.d.            | n.d.      | 0.002    | 0.013  | n.d.            | n.d.            | 0.002   |      |
| Apple      | 1986 | Max. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | 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.                     | n.d.  | 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.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
| Potato     | 1987 | Max. | n.d.             | 0.002                    | tr.   | n.d.            | 0.002 | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | 0.016  | n.d.            | n.d.            | 0.003   |      |
|            |      | Min. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | n.d.            | n.d.  | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | 0.001  | n.d.            | n.d.            | n.d.  |      |
|            |      | Mean | n.d.             | 0.003                    | n.d.  | n.d.            | 0.003 | n.d.  | n.d.            | n.d.      | n.d.     | n.d.   | n.d.            | n.d.            | Biei(3), Higashikagura(2)<br>Nanae(5), Otofuke(2) |      |
| Pear       | 1987 | Max. | n.d.             | n.d.                     | n.d.  | 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.                     | n.d.  | 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.                     | n.d.  | 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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -BHC Total DDT : combined total of p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, and o,p'-DDT

## 結果および考察

野菜・果実類9品目122件の試料について、それらの有機塩素系農薬の残留状況を調査した結果をTable 2に示した。

BHCは、なしおよびりんごを除く8品目の農産物から、そしてDDTは、なし、りんご、きやべつ、みつばおよびいちごを除く4品目の農産物から検出された。しかし、その残留量は残留許容基準値(0.2ppm)以下であった。

ディルドリンは、きゅうり、ばれいしょおよびきやべつのみから検出され、他の農産物からは検出されなかつた。このうちディルドリンによる汚染はきゅうりが最も高く、基準値(0.02ppm)を上回るディルドリンが1986年度に15検体中4検体(0.022, 0.028, 0.029, 0.073ppm)から、1987年度には17検体中2検体(0.021, 0.087ppm)から検出された。また、ばれいしょからも基準値(0.005ppm)を上回るディルドリンが1986年度に1検体(0.016ppm)検出

されたが、きやべつから検出されたディルドリンは基準値(0.02ppm)以下であった。このように1986~1987年度の調査においてもきゅうりおよびばれいしょ中に残留するディルドリン濃度は高かつた。きゅうり、ばれいしょおよびほうれんそうは、過去の調査でディルドリンによる汚染が高かつたため毎年残留調査を行っている。Table 3に基準値を上回るドリン剤が検出された検体数を年次別に示した。採取場所は年度によって異なるが、1971年に野菜、果実へのドリン剤の使用が禁止になって以降も、きゅうりおよびばれいしょについては、ディルドリンによる汚染が依然として高いことを示している。一方、ほうれんそうについては、過去7年間、ディルドリンは検出されておらず、残留量は年々減少傾向にある。今後もきゅうりおよびばれいしょについては、継続調査が必要と思われる。なお、エンドリンは、1982年度にきゅうりから基準値を上回る量が検出されたが、その後は検出されていない。

Table 3 Number of Samples Containing Dieldrin and Endrin over the Tolerance Level between 1982 and 1987

(a) Dieldrin

| Year<br>Samples | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 | 1986 | 1987 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Cucumber        | 0/15 | 0/15 | 1/15 | 1/10 | 4/15 | 2/17 |
| Potato          | 0/15 | 0/15 | 1/15 | 1/15 | 1/15 | 0/15 |
| Spinach         | 0/15 | 0/15 | 0/15 | 0/12 | 0/15 | 0/14 |

(b) Endrin

| Year<br>Samples | 1982 | 1983 | 1984 | 1985 | 1986 | 1987 |
|-----------------|------|------|------|------|------|------|
| Cucumber        | 1/15 | 0/15 | 0/15 | 0/10 | 0/15 | 0/17 |
| Potato          | 0/15 | 0/15 | 0/15 | 0/15 | 0/15 | 0/15 |
| Spinach         | 0/15 | 0/15 | 0/15 | 0/12 | 0/15 | 0/14 |

Numerator: Number of samples over the tolerance level

Denominator: Total number of samples analyzed

Dieldrin tolerance level: cucumber, 0.02ppm; potato and spinach, 0.005ppm

Endrin tolerance level: cucumber, potato and spinach, 0.005ppm

ケルセンは、基準値を上回るものは検出されなかつたが、きゅうりで最高0.254ppm(基準値3.0ppm)検出された。

ヘプタクロル剤については、ヘプタクロルエポキシドがほうれんそうで最高0.002ppm、きゅうりで0.080ppm、ばれいしょで0.003ppm検出された。なお、ヘプタクロルおよびヘプタクロルエポキシドについては、現在基準値は設定されていない。

Table 4にクロロタロニル、アラクロールおよびキントゼンの残留状況を示した。アラクロールおよびキントゼン

は今回の調査では検出されなかつたが、クロロタロニルは、1986年度に15検体中9検体、1987年度には17検体中13検体のきゅうりから検出された。これら3種類の農薬についても残留許容基準値は設定されてないが、きゅうりからは、クロロタロニルが農薬取締法の登録保留基準値1ppmを超える1.5ppmが検出されたものもあった。クロロタロニルは比較的残留性の高い農薬であることから今後も更に継続調査が必要と思われる。

Table 4 Chlorothalonil, Alachlor and Quintozene Residues Detected in Agricultural Products from 1986 to 1987

(ppm)

| Samples    | Year | Number of samples |      | Chlorothalonil | Alachlor | Quinto-zene |
|------------|------|-------------------|------|----------------|----------|-------------|
| Strawberry | 1986 | 6                 | Max. | —              | n.d.     | —           |
|            |      |                   | Min. | —              | n.d.     | —           |
|            |      |                   | Mean | —              | n.d.     | —           |
| Cucumber   | 1986 | 15                | Max. | 0.089          | —        | —           |
|            |      |                   | Min. | n.d.           | —        | —           |
|            |      |                   | Mean | 0.015          | —        | —           |
| Cabbage    | 1987 | 17                | Max. | 1.5            | —        | —           |
|            |      |                   | Min. | n.d.           | —        | —           |
|            |      |                   | Mean | 0.104          | —        | —           |
| Potato     | 1986 | 6                 | Max. | —              | n.d.     | n.d.        |
|            |      |                   | Min. | —              | n.d.     | n.d.        |
|            |      |                   | Mean | —              | n.d.     | n.d.        |
| Pear       | 1987 | 15                | Max. | n.d.           | n.d.     | —           |
|            |      |                   | Min. | n.d.           | n.d.     | —           |
|            |      |                   | Mean | n.d.           | n.d.     | —           |

n.d.: not detected —: not tested

## 要 約

1986~1987年度に採取した北海道産の農産物9品目122検体について有機塩素系農薬の残留状況を調査した。

1. 残留許容基準値を上回るディルドリンが、19%のきゅうりおよび3%のばれいしょから検出された。
2. BHC, DDT およびケルセンの残留量は、すべて残留許容基準値以下であった。
3. ヘプタクロロエポキシドは、56%のきゅうりから検出され、その最高濃度は0.080ppmであった。
4. クロロタロニルは、69%のきゅうりから検出され、農薬取締法の登録保留基準値1 ppmを超える1.5ppmが検出されたものもあった。

本調査の実施にあたり、検体の入手に御協力いただいた北海道保健環境部食品衛生課ならびに関係各保健所の諸氏に深謝いたします。

## 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)

- 3) 堀 義宏他：同 上, 24, 117 (1974)
- 4) 堀 義宏他：同 上, 25, 117 (1975)
- 5) 堀 義宏他：同 上, 26, 53 (1976)
- 6) 設楽泰正他：同 上, 27, 72 (1977)
- 7) 設楽泰正氏：同 上, 28, 57 (1978)
- 8) 長南隆夫他：同 上, 34, 49 (1984)
- 9) 堀 義宏他：同 上, 36, 50 (1986)
- 10) 厚生省生活衛生局食品化学課、厚生省食品化学レポートシリーズNo.40, "残留農薬分析法 Draft" (昭和60年3月)
- 11) 後藤真康他：残留農薬分析法, 196, ソフトサイエンス社, 東京 (1980)

## 英 文 要 約

Seventeen organochlorine pesticides in 122 samples of the 9 kinds of agricultural products produced in Hokkaido during the period from June 1986 to October 1987 were determined. Six of 32 samples of cucumbers and 1 of 30 samples of potatoes were contaminated by dieldrin over the tolerance level (0.02 ppm in cucumber

and 0.005 ppm in potato) and the maximum concentrations of dieldrin in cucumbers and potatoes were 0.087 and 0.016 ppm, respectively. Although the use of dieldrin was stopped in 1971, the decreased tendency of the dieldrin residue in these vegetables was not found. The maximum concentrations of heptachlor epoxide and chlorothalonil in cucumbers were 0.080 ppm and 1.5 ppm, respectively.

**Key Words:** pesticide residue, organochlorine pesticide, chlorothalonil, spinach, peas, cucumber, potato, pear