

有機塩素化合物等による食品汚染の研究 (第12報) 香川県における流通農産物の残留実態について (1994~1998)

西岡 千鶴・吉田 明美・藤田 久雄・毛利 孝明・黒田 弘之

Studies on Foods contamination by Organic Chlorinated Chemicals (part XII)
Survey of Pesticide Residues in Vegetables and Fruits in Kagawa Prefecture (1994~1998)

Chizuru NISHIOKA, Akemi YOSHIDA, Hisao FUJITA, Takaaki MOURI and Hiroyuki KURODA

I 緒 言

輸入農産物の増大、ポストハーベスト農薬の問題など食品に残留する農薬の安全性に関する消費者の関心は依然として高い。香川県では食品の安全性確保と消費者の食品に対する不安を解消するため「県内産野菜等中の残留農薬の検査」、「輸入食品衛生対策事業」を実施しており、毎年のように追加されている残留農薬基準増加に対応し検査を行っている。今回、平成5年から平成10年度に検査を実施した農産物の実態を調査し、若干の知見を得たので報告する。

II 実験方法

1. 試料

平成5年4月から平成11年3月までの期間に収去検査として当所に持ち込まれた輸入、及び県内産の農産物。

県内産農産物	26農作物種	185検体
輸入農産物	21農作物種	241検体

2. 分析方法

調査農薬、試験溶液の調製、定量方法、分析機器については表1、表2、図1、図2のとおりである。

分析方法は平成5年度は全国衛生化学協議会において提案された「多成分分析法」を、平成7年度からは告示に従いN-メチルカーバメート系農薬の測定をGC-FTDからポストカラムHPLCに変更。その後、塩素系農薬、ピレスロイド系農薬、含窒素系農薬については告示の方法を実施した。リン系農薬については図1に示した方法、N-メチルカーバメート系農薬については抽出溶媒のジクロルメタンを酢酸エチルに変更し告示の方法により実施した。平成9年の一部の検査については厚生省通知の方法である迅速分析法を用いた。臭素の分析については図2の方法、その他の農薬も告示の方法により実施した。分析項目及び定量限界については表2に示したが基準の増加に従い項目は適宜増やした。

3. 試薬及び装置

有機溶媒は和光純薬性残留農薬分析用、及び高速液体クロマト用を使用した。標準品は和光純薬、林純薬、ナノゲン社製のを適宜アセトン、n-ヘキサン、メタノールに溶解し、希釈し用いた。又ミニカラムはセップバックシリカ、セップバックフロリジル、(ウオーターズ社製) ENVI Carb (スペルコ社製)

ガスクロマトグラフ 島津GC-17A

炎光光度型検出器、電子捕獲型検出器

キャピラリーカラム, DB-5 0.32-30m-0.25

キャピラリーカラム, DB-5 0.25-30m-0.25

ガス質量分析計 島津GD-MS-QP5000

キャピラリーカラム, DB-1 0.25-30m-0.25

高速液体クロマトグラフィー (ポストカラム付き)

島津LC-10A STR ODS-II 4.6×150mm

高速液体クロマトグラフィー

島津LC-10AVP NUCLEOSIL1005C18 4.6×250mm

III 結果及び考察

平成5年から平成10年度までの6年間県内産農産物、輸入農産物総計426検体について残留農薬の検査を実施した。表3、表4に残留農薬の検出状況を表5に主として検出された農薬について示した。

表2に平成10年度実施した項目及び定量限界について示しているが、毎年のように農薬基準が追加されているのでそれに従い順次分析項目は追加して実施した。又、輸入農産物の内、輸入米については既報¹⁾において報告しているので今回は省いた。

1. 県内産農産物について

表3に県内産農産物について示している。平成5年度ナスに検出されたのはEPN (基準0.1ppm) 0.02ppmであった。平成6年度はハウレンソウにEPN0.81ppmを基準(0.1ppm)を超えて検出した。又基準は設定されて

表1 調査農薬及び分析方法

分析系統名	農薬数	主 な 農 薬	分 析 機 器
塩素系	8	BHC, DDT, ジコホール デイルドリン テフルトリン, ハルフェンプロックス等	GC-ECD, GC-MS
ピレスロイド系	10	アクリナトリン, シフルトリン, フェンバレレート フルバリネート, ベルメトリン, ビレトリン等	GC-ECD, GC-MS
リン系	27	EPN, クロルピリホス, MEP ダイアジノン, EDDP, パラチオン等	GC-FPD, GC-MS
含窒素系	16	ピテルタノール, ジエトフェンカルブ フェナリモル, メトラクロールレナシル	GC-FTD, GC-MS
N-メチルカーバメート系	7	エチオフェンカルブ, NAC, BPMC アルジカルブ, オキサミル等	HPLC, GC-FTD, GC-MS
その他		キャプタン, カブタホール, クロルベンジレート イマザリル, 臭素等	GC-ECD HPLC

表2 各農薬の定量限界値 (平成10年度)

塩素系農薬		リン系農薬		ピレスロイド系農薬		N-メチルカーバメート系農薬		含窒素系農薬					
BHC	0.001	EPN	0.01	パラチオン	0.01	アクリナトリン	0.05	アルジカルブ	0.05	イソプロカルブ	0.05	メフェナセット	0.05
DDT	0.001	エディフェンホス	0.01	パラチオンメチル	0.01	シハロトリン	0.05	エチオフェンカルブ	0.05	エスプロカルブ	0.05	メプロニル	0.05
アルドリ	0.001	エトプロホス	0.01	ピラクロホス	0.02	シフルトリン	0.05	オキサミル	0.05	フェトフェンカルブ	0.05	レナシル	0.05
エンドリン	0.001	エトリムホス	0.01	ピリミホスメチル	0.01	シベルメトリン	0.05	カルバリル	0.05	チオベンカルブ	0.05		
ジコホール	0.005	カズサホス	0.01	フェニトロチオン	0.01	デルタメトリン	0.05	フェノプロカルブ	0.05	テニルクロール	0.05		
デイルドリン	0.001	キナルホス	0.02	フェンスルホチオン	0.01	トラロメトリン	0.05	ペンダイオカルブ	0.05	テプフェンピラド	0.05		
テフルトリン	0.005	クロルピリホス	0.01	フェンチオン	0.01	ビレトリン	0.05			バクプロトラゾール	0.05		
ハルフェンプロ	0.005	クロルフェンピホ	0.01	フェントエート	0.01	フェンバレレート	0.05			ピテルタノール	0.05		
		ジメチルピホス	0.01	ブタミホス	0.01	フルシトリネート	0.05			ピリプロキシフェン	0.05		
		ジメトエート	0.01	プロチオホス	0.01	フルバリネート	0.05			フェナリモル	0.05		
		ダイアジノン	0.01	ホサロン	0.01	ベルメトリン	0.05			フルトラニル	0.05		
		チオメトン	0.01	ホスチアゼート	0.02					プレチラクロール	0.05		
		テルブホス	0.01	マラチオン	0.01					ペンディメタリン	0.05		
		トリクロホスメチル	0.01							メトラクロール	0.05		

(単位: ppm)

野菜, 果実 20g
 |
 アセトン抽出 100, 50ml
 |
 遠心分離 3000rpm
 |
 濃 縮 約30ml
 |
 分 配 飽和NaCl
 | 20% EtOAc-hex 100, 50ml
 濃縮乾固
 | 30% aceton-hex 1mlに溶解
 シリカゲルカラムクロマトグラフィー Sep-Pac Silica
 | 30% aceton-hex 20ml溶出
 活性炭カラムクロマトグラフィー Envi-Carb
 | aceton 1ml添加
 | 50% aceton-hex 3ml溶出
 濃縮乾固 2ml
 |
 FPD-GC, GC-MS

試料 0.5~1g (ニッケル製のつぼ)
 ← Na₂CO₃ 0.5g
 ← モノエタノールアミン, アルカリ溶液
 30分放置
 蒸発乾固 (ホットプレート上)
 灰 化 (550度, 12hr)
 灰化物を溶解
 ← 0.05N NaOH 30ml
 ろ 過
 定 容 (試料溶液) 50ml
 試料溶液 1ml
 ← 10% スルファミン酸 0.5ml
 ← シクロペンタノン 0.05ml
 ← 0.1MKMnO₄ 0.5ml
 ← 10NH₂SO₄ 1ml
 5分放置
 抽 出 (n-ヘキサン)
 脱 水 (Na₂SO₄)
 ECD, GC
 5% DEGS + 1% H₃PO₄

図1 有機リン系農薬分析方法

図2 臭素の分析方法

表3 県内産農産物検出状況

農産物名	平成5年		平成6年		平成7年		平成8年		平成9年		平成10年	
	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数
ほうれんそう	2	0	12	1(EPN) 1(プロチオホス)	4	0	3	0	2	0	3	0
ピーマン	1	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	0
トマト	2	0	2	0	2	0	2	0	3	0	2	0
ニンジン	2	0	2	0	1	0	2	0	1	0	1	0
なす	2	1(EPN)	2	0	1	0	2	0	2	0	2	0
きゅうり	2	0	2	0	2	0	3	0	1	0	2	0
いちご	4	0	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0
菜の花	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
キャベツ	1	0	2	0	2	0	2	0	3	0	2	0
だいこん(根部)	1	0	2	0	2	0	2	0	2	0	1	0
レタス	2	0	2	0	2	0	2	0	3	0	2	0
しゅんぎく	3	0	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0
はくさい	1	0	2	0	2	0	2	0	2	0	1	0
みかん	2	0	2	0	2	0	2	0	2	0	3	0
小松菜	0	0	2	1(EPN) 2(プロチオホス)	1	0	0	0	0	0	0	0
たまねぎ	0	0	2	0	2	0	2	0	2	0	2	0
ブロッコリー	0	0	1	0	2	0	2	0	1	0	2	0
かぶ(根部)	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
えのき	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
かき	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
パセリ	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	1(フルボリネート)
アスパラガス	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0
じゃがいも	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
さといも	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
ちんげんさい	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
まんば	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
計	26	1	40	5	30	0	30	0	30	0	29	1

*1 ()内は基準未設定

表4 輸入農産物検出状況

農産物名	平成5年		平成6年		平成7年		平成8年		平成9年		平成10年	
	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数	検体数	検出数
バナナ ()内フィリピン産	7(7)	1(クロルピリホス)	5(4)	1(クロルピリホス)	9(9)	4(クロルピリホス) 1(イマザリル) 1(臭素)	9(8)	4(クロルピリホス)	8(6)	1(クロルピリホス) 3(ピテルタノール)	9(8)	3(クロルピリホス) 1(ピテルタノール)
レモン ()内アメリカ産	8(8)	1(クロルピリホス) 2(イマザリル) 1(DMTP)	6(5)	2(クロルピリホス) 4(イマザリル) 1(EPN)	8(8)	1(クロルピリホス) 5(イマザリル)	8(8)	2(クロルピリホス) 6(イマザリル)	8(8)	1(クロルピリホス) 7(イマザリル) 1(グアイジノン)	9(9)	2(クロルピリホス) 5(イマザリル)
グレープフルーツ ()内アメリカ産	9(9)	2(クロルピリホス) 3(イマザリル) 2(DMTP)	6(4)	4(イマザリル)	8(7)	6(クロルピリホス)	6(4)	2(イマザリル) 1(DMTP)	8(6)	2(クロルピリホス) 7(イマザリル)	7(5)	1(クロルピリホス) 7(イマザリル)
オレンジ ()内アメリカ産	7(6)	1(クロルピリホス) 4(イマザリル) 2(DMTP)	6(4)	4(クロルピリホス) 6(イマザリル) 1(DMTP)	8(8)	3(クロルピリホス) 6(イマザリル) 1(DMTP)	7(6)	2(クロルピリホス) 7(イマザリル) 1(DMTP)	8(8)	6(クロルピリホス) 8(イマザリル) 1(DMTP)	8(4)	2(クロルピリホス) 6(イマザリル)
かぼちゃ	3	0	3	0	2	0	3	1(イマザリル)	2	0	2	1(ディルドリン)
パパイヤ	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
マンゴ	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
パイナップル	1	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
キウイ	2	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
きぬさや	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
れんこん	1	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0
ブロッコリー	1	1(ジエトフェンカルブ) 1(DDT)	1	0	2	0	1	0	0	0	2	0
ニンニクの芽	0	0	1	0	0	0	1	0	2	0	2	0
アスパラガス	0	0	2	0	1	0	1	0	0	0	0	0
玉ねぎ	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0
りんご	0	0	2	0	1	1(臭素)	0	0	0	0	0	0
おくら	0	0	0	0	0	0	2	0	1	0	0	0
柿	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
ごぼう	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
パプリカ	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
ニンニク	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
計	11	21	14	0	7	29	11	26	8	37	8	28

検出数は延べ数である

表5 検出された農薬（平成5年から10年度）

農薬名	国内産農産物		輸入農産物		残留濃度 (ppm)	残留基準値 (ppm)
	検体数	検出数	検体数	検出数		
クロルピリホス	185	0	241	46	0.01~0.28	0.01~3.0
ダイアジノン	185	0	241	1	0.11	0.1
EPN	185	3	241	1	0.02~0.81	0.1
メチダチオン	185	0	241	13	0.01~1.8	未設定
プロチオホス	185	3	241	0	0.1~1.2	0.01~5.0
フルバリネット	185	1	241	0	0.32	0.01~10
シハロトリン	185	0	241	1	0.02	0.05~15
ピテルタノール	185	0	241	4	0.09~0.26	0.05~3.0
ディルドリン	140	0	15	1	0.011	ND~0.02
イマザリル	2	0	191	98	0.06~2.9	0.01~5.0
ジエトフェンカルブ	185	0	241	1	0.09	0.1~5.0
臭素	185	0	9	2	1.9~9.5	20~180
DDT	140	0	15	1	0.001	0.2

いないがプロチオホスも1.2ppm検出した。このためハウレンソウ10検体について、有機リン剤の検査を実施したがこれらの検体からは有機リン剤は検出されなかった。同じく緑黄色野菜である小松菜2検体からは基準は設定されていないがプロチオホスを0.10、0.11ppm、EPNを0.08ppm検出した。その後ハウレンソウ、小松菜については有機リン剤は検出していない。平成10年度になってパセリにピレスロイド系農薬のフルバリネットを0.32ppm検出した。フルバリネットはパセリには基準が設定されていない農薬である。以上6年間に7件の農薬を検出したが検出された農薬は大半がその農産物に基準が設定されていない農薬であった。

2. 輸入農産物について

表4に示しているようにバナナ、レモン、グレープフルーツ、オレンジに主として農薬が検出されている。検出数は延べ数で示してあり、一つの農産物で複数の農薬が検出された検体もある。

バナナについて平成5、6年は検出率が2~3割であったがその後は4~5割の検出率となっている。バナナではクロルピリホスを毎年1~4件0.01~0.1ppm検出しているが基準違反はなかった。又ピテルタノールを平成9年度、10年度に検出しているが基準違反は検出していない。検査を実施したバナナの原産国は殆どがフィリピンであり、産地による差は判定できない。

レモンについてはクロルピリホスを毎年1~2件、0.01~0.18ppmの範囲で検出している。イマザリルにつ

いては毎年2~7件0.07~2.9ppmの範囲で検出しており、検出率は平均6割以上である。その他、平成5年度にはピレスロイド系農薬であるシハロトリンを0.02ppm、基準未設定農薬であるメチダチオン(DMTP)を0.02ppm、平成6年にはレモンには基準が設定されていないEPNを0.12ppm検出した。又、平成9年度にこれも基準が設定されていないダイアジノンを0.11ppm検出している。レモンについても基準違反はなかった。

グレープフルーツについて、他の柑橘類やバナナによく検出されているクロルピリホスは6年間で5件と検出される割合が低かった。検出された濃度も0.01~0.05ppm平均0.022ppmであった。検出される割合の高かった農薬はイマザリルで毎年2~7件6年間で30件検出されている。又、未設定農薬であるDMTPは3件検出しており0.02~0.18ppm平均0.073ppmであった。

オレンジについてクロルピリホスを平成5年から10年度にまでに14%~75%平均40%の割合で検出している。検出された濃度は0.01~0.28ppm平均0.10ppmと高い水準にあった。イマザリルも同様に毎年4から8件検出し、8割以上の検出率であり、その濃度は0.06~1.8ppm平均0.85ppmであった。又、未設定の農薬であるDMTPも毎年のように検出されその濃度は0.15~1.8ppm、平均0.73ppmであった。このようにオレンジは他の柑橘類と比較してクロルピリホス、イマザリル、DMTP共に検出率も高く、検出される濃度も高いようである。柑橘類の原産国は殆どが米国であり、産地による農薬の検出頻度

は判定できない。これらの輸入果実中のイマザリル等防バイ剤については既報²⁾にて報告している。

その他の輸入農産物に検出された農薬は平成5年ブロッコリーにジエトフェンカルブ(0.09ppm)、DDT(0.001ppm)カボチャにイマザリル(0.02ppm)、平成10年カボチャにデイルドリンを0.011ppm(デイルドリンはカボチャには未設定)検出した程度である。このように県内産農産物、輸入農産物の検査を実施したが、県内産農産物では当所で検査した農薬について6年間で検出した件数は7件であった。そのうち食品衛生法上の基準違反は1件のみであった。輸入農産物については検査を実施した2割からクロルピリホスを、5割からイマザリルを検出した。しかし基準違反は検出されなかった。そして、基準未設定である農薬メチダチオン(DMTP)が検査を実施した5%から検出された。その他、その農産物に基準が設定されていない農薬が検出される例もあり、今後とも農産物の安全性確保のため残留農薬の検査は実施していく必要がある。厚生省食品化学課まとめによる食品中の残留農薬検査結果³⁾やマーケットバスケット調査結果によれば残留農薬の安全性に問題はないと思えるが、検出数の多い農薬に基準が設定されてなかった

り、対象外の農産物から農薬が検出されることもあるので残留基準等の見直しも必要かと思われる。

IV 結 論

平成5年から平成10年の6年間県内産農産物及び、輸入農産物総計426検体について残留農薬の検査を実施した。

1. 食品衛生法の基準違反は県内産ハウレンソウに検出されたEPN1件のみであった。
2. 輸入農産物で検査した2割からクロルピリホスを、5割の果実からイマザリルを検出した。
3. 基準未設定の農薬、その農産物に規制対象外の農薬が検出される例もあった。

文 献

- 1) 西岡千鶴, 三好益美, 毛利孝明, 黒田弘之: 輸入米中の残留農薬について, 香川県衛生研究所報, 22, 96~100 (1994)
- 2) 西岡千鶴, 三好益美, 藤田久雄, 毛利孝明, 黒田弘之: 輸入果実中の防バイ剤の実態調査について, 香川県衛生研究所報, 24, 71~74 (1996)
- 1) 田中俊博: 食品残留農薬の集計結果について, 食品衛生性研究, 49(2)27~32 (1999)