

果実, 野菜中残留農薬の最近10年間の動向

望月恵美子 山本敬男 深澤喜延

Pesticide Residue in Fruits and Vegetables in Yamanashi from 1982 to 1991

Emiko MOCHIZUKI, Takao YAMAMOTO and Yoshinobu FUKASAWA

第二次世界大戦前後から, 科学技術の進歩に伴い, 世界的に様々な有機合成農薬が開発され, わが国でも戦後の食糧増産に大きく貢献してきた。しかし, 昭和30~40年代には, 急性毒性の強いパラチオンによる, 中毒事故が多発し, また, 家屋, 畜舎, 営業施設の殺虫剤として散布されたBHC, DDTに代表される有機塩素系農薬の残留が社会問題となった。このため, 食品衛生上の観点から, 昭和39年以来, 生産地及び流通市場において全国的な実態調査が行なわれ, 昭和43年にきゅうり, トマト, ぶどうおよびりんごにヒ素, 鉛, BHC, DDT, パラチオンの残留基準が設定された¹⁾。残留農薬実態調査はひきつづき実施され, その調査結果をもとに, 食品衛生調査会において検討され, 順次残留基準の整備が進められた。現在までに, 26農薬53食品について, 残留基準が設定されている²⁾。

わが国では近年, 摂取する食品の約3割(重量ベース)を輸入食品に依存している。輸入食品の種類は多様化し, 輸入件数も増加の一途をたどっている。1980年から1989年の10年間の届け出輸入重量は年約2,200万トンでほぼ一定であった。一方, 輸入数量は, 1980年に約30万件であったものが, 1989年には70万件近くと2倍以上の伸びを示している。輸入数量の高い伸びを示した食品群は, 鳥獣肉類, 食鳥卵, 酪農品, 魚介類, 海藻類, 野菜, 果実等である³⁾。これら輸入食品の安全性については, 消費者の関心が高まっており, 食品衛生対策の一つとして残留農薬がとりあげられている。そのターゲットは収穫後使用された農薬であり, このような農薬の使用方法はわが国では従来, ほとんど行なわれていない。諸外国では長期保存, 防虫の目的でごく一般的に行なわれているので, 輸入食品中のポストハーベスト使用された農薬の残留レベルは高いことが予想される。そのため, 輸入農産物の安全性確保のため, 残留農薬基準の見直しが検討された。食品衛生調査会は諮問された41農薬のうち, 34

品目について, 1991年12月, 残留基準案を公表した⁴⁾。

食品中の残留農薬をとりまく情勢は, 以上のとおり大きく変遷してきている。山梨県ではこれまで, 生産県として主要農産物を対象に, 食品中の残留農薬の分析を, 行政検査の一環として実施してきた。しかし, 昨今の消費者の輸入食品や農薬に対する関心の高まりから, 今後は県外産農産物も検査対象に加えることが必要と考えられる。そこで, 今回, 1982年度から1991年度までの, 10年間にわたって調査した, 果実および野菜中に残留する農薬についての結果をもとに, その汚染実態をまとめたので報告する。

調査方法

1. 試料

山梨県内の生産地および市場で, 1982年度から1991年度の10年間にかけて収去した野菜, 果実20品目, 405検体について調査した。

2. 調査項目

(1) 有機塩素系農薬

BHC(α -BHC, β -BHC, γ -BHC, δ -BHC), DDT(p-p'-DDT, o-p'-DDT, p-p'-DDE, p-p'-DDD), アルドリノ, ディルドリン, エンドリン, カプタホール(ダイホルタン), キャプタン, クロルベンジレート, ジコホール, ヘプタクロル, ヘプタクロルエポキシド, α -クロルデン, γ -クロルデン, γ -ナノクロル, HCB, TPN, PCNB, ピンクロゾリン, プロシミドン, イプロジオン 計26項目

(2) 有機リン系農薬

EPN, クロルピリホス, ジクロロボス(DDVP), ジ

メトエート、ダイアジノン、パラチオン、フェニトロチオン（スミチオン、MEP）、フェンチオン（MPP）、フェントエート（PAP）、ホサロン、マラチオン、エチルチオメトン、クロルピリホスメチル、サリチオン、サイアノックス（CYAP）、スプラサイド（DMTP）、ダイアジノン、ホルモチオン、ホスメット（PMP）、メチルパラチオン 計20項目

(3) カーバメイト系農薬

カルバリル（NAC）、バッサ（BPMC）、ミプシン（MIPC）、メオパール（MPMC）、ツマサイド（MTMC）、プロボキシル（PHC）、マクパール（XMC）計7項目

3. 装置

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製GC-4CM, GC-14A (ECD⁶³Ni付)

自動注入装置：(株)島津製作所製AOC-14オートインジェクター

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製GC-14A, GC-4BM (FPD)

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所製GC-12A (FTD)

高速液体クロマトグラフ：(株)島津製作所製LC-2, LC-6 (蛍光検出器RF-510)

データ処理装置：(株)島津製作所製CR-6Aクロマトパック

GC-MS：ヒューレット パッカード社HP 5890 A ガスクロマトグラフおよび(株)日本電子JEOL JMS-A X505W

4. 分析方法

- (1) 食品、添加物等の規格基準第1食品D 果実・野菜及び茶 2 果実・野菜及び茶の成分規格の試験法²⁾
- (2) 厚生省生活衛生局食品化学課編、残留農薬分析法 Draft多成分分析法⁵⁾
- (3) カーバメイト系農薬については、外海ら⁶⁾および望月ら⁷⁾の試験法も準用した。

1991年度の検出下限値を表1に示した。

結果と考察

1. 試料

食品衛生法に残留基準が定められている果実は16、野菜は31食品である²⁾。このうち、収穫時期、出荷量、流通量等を考慮して、この10年間に調査対象とした県産果実は6、野菜は8種類であった(表2)。

平成元年度の野菜の生産実績は、なす(19,115t)、スイートコーン(12,399t)、だいこん(11,070t)、夏秋キャベツ(9,642t)、夏秋きゅうり(7,207t)、夏秋トマト(7,126t)、秋冬はくさい(6,906t)、レタス(5,480t)であった。10a当収量はトマト、なすで5,000kg以上、レタス、きゅうり、だいこん、はくさいで2,500~3,000kgであった⁸⁾。

一方、果実の生産実績は主要県産品である、ぶどう、ももが、それぞれ、66,200t、50,700tと群を抜いて高く、かき、りんごの生産量は5,000tほどであった。なお、いずれの果実も10a当収量は1,000kgを超えていた⁸⁾。露地のももの出荷時期は、7月から8月中旬まで、ぶどうのそれは、8月中旬から、11月まで続く。両者共、品種数

表1 各種農薬の検出下限値 (ppm)

* α -BHC	0.001	PCNB	0.0005	* Parathion	0.04
* β -BHC	0.001	Vinclozolin	0.001	* MEP	0.02
* γ -BHC	0.001	* Captan	0.002	CYAP	0.03
* δ -BHC	0.001	* Chlorobenzilate	0.01	DMTP	0.01
* p-p'-DDT	0.001	* Dicofol	0.01	CYP	0.05
* p-p'-DDE	0.001	Difolatan	0.01	Formothion	0.02
* p-p'-DDD	0.001	Procymidone	0.01	* Phosalone	0.02
* o-p'-DDT	0.001	Iprodione	0.05	* EPN	0.01
* Aldrin	0.001			PMP	0.02
* Dieldrin	0.001	Salithion	0.002	* DDVP	0.02
* Endrin	0.001	* Diazinon	0.002	* Dimethoate	0.01
Heptachlor	0.0005	Ethylthiometon	0.03	* NAC	0.01
Heptachlor epoxide	0.0005	Chlorpyrifos-methyl	0.02	BPMC	0.02
γ -Chlordane	0.001	* PAP	0.08	MIPC	0.02
α -Chlordane	0.001	* Malathion	0.02	MPMC	0.02
γ -Nonachlor	0.001	Methylparathion	0.02	MTMC	0.02
HCB	0.0005	* Chlorpyrifos	0.01	PHC	0.06
TPN	0.001	* MPP	0.02	XMC	0.03

*は残留基準のあるもの

も多く、作付面積も広い。また、出荷農協も県東部、西部にわたるため、試験に供するもも、ぶどうの検体数は、例年、他の作物に比較して多い。

特用作物として栽培されている茶の生産量は133tである⁸⁾。気候が温暖な県南部に集中しており、地域産業として茶の生産が確立している。

2. 有機塩素系農薬

昭和40年代後半に使用が禁止された、BHC、DDT、ドリン剤等の有機塩素系農薬の検出数および濃度は1983、1984年を境に年々減少している(表3)。BHCは、牛乳、豆をはじめとして、ワイン、茶、もも、ぶどうなどに残留がみられ、農薬別の検出数は最高であった。DDT、ドリン剤の残留件数はBHCに比較すると低かった。しかし、他県ではいまだに、ディルドリンの汚染がきゅうり、メロンといったうり科植物を中心に報告されている⁹⁻¹¹⁾ので、留意する必要がある。

1978年に農薬としての使用が禁止されたクロルデンは、さらに1986年に制定された化審法で特定化学物質に指定され、その製造、使用が禁止された¹²⁾。1987、88年にα-クロルデン、γ-クロルデンおよび同族の環状ジエン系農薬であるヘプタクロル、ヘプタクロルエポキシドがきゅうり、なす、おうとう、ぶどうなどに若干検出されたが、以後、検出されていない。

ジカルボキシイミド殺菌剤であるピンクロゾリン、イプロジオン、プロシミドンの残留がもも、ぶどうを中心に認められている。これらの殺菌剤は、N-(3,5-ジクロルフェニル)基を有し、ボトリチス菌やスクレロチニア

菌属に殺菌性を示し、灰色かび病や菌核病に効果があるとされている。ももの場合、上記のほか、灰星病、フモプレス腐敗病である。ぶどうで、黒とう病、きゅうりで、つる枯病、べと病、炭そ病が適用病害¹³⁾であり、本県でも広く使用されている。関東近県の野菜等生産県である栃木、茨城、千葉での残留農薬調査では、これらの殺菌剤の残留は不明である。東京都の報告によると、0.001~28ppmの範囲で、青じそ、みつば、いちご、ももなどから検出されている^{14,15)}。本県でも1991年にりんごに4ppmのイプロジオンが検出された。薬剤散布直後のものを収穫した結果であったが、収穫前使用時期の遵守等の配慮が望まれる。

ニトリル基を有し、有機硫黄殺菌剤や銅殺菌剤に似た効果がある、TPN(ダコニール、クロロタコニール)も、近年、ももから検出されている。ももへの適用病害は灰星病、黒星病、縮葉病である¹³⁾。TPN剤は、園芸作物の病害に広い適用範囲をもち、きゅうり、はくさい、トマト、セロリー、パセリ等へのTPNの残留が報告されている¹⁴⁻¹⁶⁾。殺虫剤に比較してクロルベンジレート、ジコホールなどの殺ダニ剤や、TPN、ピンクロゾリン、プロシミドン、イプロジオンの残留が認められている。しかも、複数残留がももに顕著である。近年の天候不順に伴い、有機塩素系殺菌剤の使用量が増加していることと考えられる。

3. 有機リン系農薬

有機リン系農薬の中では、ももに残留しているサリチオンの検出率が最も高かった(表4)。これは、ももの

表2 残留農薬試験検査状況

	1991	1990	1989	1988	1987	1986	1985	1984	1983	1982	計
キ		6									6
キ	8				4						12
キ			5								5
キ			5								5
キ	8	2									10
キ	3	2			3						8
キ		3	5								8
キ	4										4
キ	8										8
キ		4									4
キ				5							5
キ					5						5
キ	24	13	16	15	9	4		13	6	10	110
キ	12	8	16	8	5	6		6	12	15	94
キ	12	1		5							18
キ	11	4		5		6		5	5	10	46
ワ					5	6		10			31
牛									7		7
牛									8		8
牛						11					11
計	90	43	47	38	31	33	16	34	38	35	405

表3 果実・野菜類残留農薬年度別検出数及び最大値

	1991	1990	1989	1988	1987	1986	1985	1984	1983	1982	計
t-BHC				0.01 3	0.0008 1	0.005 6	0.001 1	0.012 28	0.001 33	0.0007 10	82
t-DDT				0.001 2				0.03 8	0.02 4		14
Dieldrin								0.0001 3			3
Chlorobenzilate			0.20 3								3
Dicofol(kelthane)	0.09 3							1.30 5			8
Heptachlor				0.001 1	0.003 4						5
Heptachlor epoxide				0.003 5							5
α-Chlordane				0.008 4	0.001 5						9
γ-Chlordane					0.0009 6						6
Daconil(TPN)	0.06 9		0.01 3								12
HCB				0.0003 1							1
Iprodione	4.00 5	0.21 3									8
Procimidone	0.20 24	0.19 7				0.20 7	0.29 6	0.05 3			47
Vinchlozoline	0.05 12			0.14 3	0.006 3	0.09 7	0.03 3	0.12 6			34
Chlorpyrifos	0.30 2										2
Fenitrothion(MEP)	0.05 2								0.003 1		3
Dimethoate								0.008 1			1
Cyanox(CYAP)	0.06 3										3
Salithion	0.02 11	0.007 3	0.03 6		0.01 7	0.01 4	0.03 6	0.12 6	0.04 12	0.24 15	70
Supracide(DMTP)		0.04 4									4
Fenthion(MPP)										0.02 2	2
Meobal(MPMC)					0.42 2						2
Suncide(PHC)					0.07 1						1
Macbal(XMC)					0.13 3						3
延検出数	71	17	12	19	32	24	16	60	50	27	328
検体数	90	43	47	38	31	33	16	34	38	35	405

上段：最大検出値 (ppm)

下段：検出数

表4 果実・野菜類残留農薬食品別検出数及び最大値(1982~1991)

	き ゆ う り	な す	い ち ご	お う と う	ぶ ど う	も も	り ん ご	茶	ワ イ ン	豆	牛 乳	は ち み つ	計
t-BCH				0.0008 1	0.0007 29	0.0002 12	0.01 3	0.012 13	0.001 11	0.001 6	0.001 4	0.0003 3	82
t-DDT					0.0004 6		0.001 2	0.03 2		0.02 4			14
Dieldrin					0.0001 3								3
Chlorobenzilate						0.20 3							3
Dicofol(kelthane)					0.09 2	0.03 1		1.30 5					8
Heptachlor	0.003 4					0.001 1							5
Heptachlor epoxide						0.003 5							5
α-Chlordane	0.001 3	0.0005 1			0.008 2	0.001 1	0.0006 2						9
γ-Chlordane	0.002 3	0.0006 1		0.0009 2									6
Daconil(TPN)						0.06 12							12
HCB							0.0003 1						1
Iprodione					0.21 5	0.12 2	4.00 1						8
Procimidone	0.10 8				0.05 14	0.29 24			0.001 1				47
Vinchlozoline					0.002 1	0.14 31			0.01 2				34
Chlorpyrifos							0.30 2						2
Fenitrothion(MEP)					0.003 1		0.05 2						3
Dimethoate						0.008 1							1
Cyanox(CYAP)							0.06 3						3
Salithion				0.01 1	0.0005 1	0.24 68							70
Supracide(DMTP)			0.04 2			0.01 2							4
Fenthion(MPP)						0.02 2							2
Meobal(MPMC)				0.42 1		0.03 1							2
Suncide(PHC)						0.07 1							1
Macbal(XMC)	0.07 1								0.13 2				3
延 検 出 数	19	2	2	5	64	167	16	20	16	10	4	3	328
検 体 数	12	8	4	5	110	94	18	46	31	7	8	11	405

上段：最大検出値 (ppm)

下段：検出数

残留調査が全検体数の23%を占めていることも一因である。試験対象とした有機リン農薬は、そのほとんどが殺虫剤として使用されている。サリチオンはその中でも、比較的、低毒性といわれ、果樹、野菜、茶、桑、タバコなどの主要害虫に適用範囲が広い。ももの場合、適用害虫は、シンクイムシ類、ハマキムシ類、クワシロカイガラムシ、モモハモグリガである¹³⁾。その他の有機リン農薬としては、りんごにクロルピリホス、MEP、CYAP、いちごにDMTP、ももにジメトエートの残留が認められた。

4. カーバメイト系農薬

構成元素として、ClやPを含まず、C、H、O、Nからなるカーバメイト系化合物はコリンエステラーゼとゆるく結合し、コリンエステラーゼがアセチルコリンを加水分解する酵素作用を阻害するという、いわゆる拮抗的阻害を示す。有機リン化合物との相違点は、カーバメイト系殺虫剤の殺虫スペクトルが有機リン農薬より狭く、クモ類などの天敵には影響が少ないという点である。キャベツ、はくさい、茶、ぶどうなどのアオムシ、ハマキムシ、アブラムシ類の防除に使用されている¹³⁾。現在、わが国では、11種のカーバメイト系殺虫剤が登録されている¹²⁾。

カーバメイト系農薬はこの10年間に6件検出されたのみである。XMC、PHC、MPMCがもも、おうとう、きゅうり、ワインに残留が認められた。

ま と め

1982年から1991年までの10年間に山梨県内で生産、出荷、販売していた果実、野菜類のうち収去された405検体について、残留農薬の実態調査をした。試験したすべての検体が残留基準値以下であった。また、残留量も喫食上問題はないと考えられる。

有機塩素系農薬は、近年、BHC、DDT、ドリン剤等の検出が漸減する一方、TPN、ピンクロゾリン、プロシミドン、イプロジオンといった殺菌剤の残留が認められた。

有機リン農薬は、ほぼ毎年、ももにサリチオンの残留がみられたが、他の有機リン農薬の残留頻度は低かった。カーバメイト系農薬の検出率も低かった。



図 1 残留農薬の実態調査結果 (推定)

謝 辞

1982年から1991年までの果実、野菜中の残留農薬の実態調査の分析には、赤池美知恵、岩下まさ子、小宮山美弘、山田一朗、近藤 学の諸氏に協力していただきました。また、食品監視専門班の方々には、試料の搬入に協力していただきました。感謝の意を表します。

本報告の概要は、平成3年度地方衛生研究所全国協議会関東甲信静支部理化学部会（横浜市、1991年2月14日）で発表した。

文 献

- 1) 山本俊一：日本食品衛生史（昭和後期編），144～145，中央法規出版（1982）
- 2) 厚生省告示第370号 昭和34年12月28日
- 3) 厚生省：輸入食品の安全確保，7～9，農本，55巻
- 4) 厚生省生活衛生局食品化学課“食品衛生調査会残留農薬部会・毒性部会合同部会の審議結果について”平成3年12月9日
- 5) 厚生省生活衛生局食品化学課編：残留農薬分析法 Draft 多成分試験—斉分析法，4～34（1985）
- 6) 外海泰秀ら：衛生化学，33，206～215（1987）
- 7) 望月恵美子ら：山梨衛公研年報，32，9～12（1988）
- 8) 山梨県農務部：平成3年度病害虫防除基準 防除剤・植物成長調整剤 使用基準 34，134，256（1991）
- 9) 吉田富美雄，山浦由郎：長野衛公研報告，12，48～51（1989）
- 10) 東 忠英ら：愛媛衛研所報，51，56～57（1990）
- 11) 吉田精作，村田 弘，今井田雅示：大阪府立公衛研所報，食品衛生編，22，59～68（1991）
- 12) 日本薬学会編：衛生試験法・注解，83～85，金原出版（1990）
- 13) 農薬ハンドブック1989年版編集委員会編：農薬ハンドブック 1989年版，164～166，180～185，日本植物防疫協会（1989）
- 14) 永山敏廣ら：東京衛研年報，40，155～162（1989）
- 15) 永山敏廣ら：東京衛研年報，41，119～124（1990）
- 16) 真砂秀夫ら：群馬衛公研年報，16，58～62（1984）