

## 輸入農産物（干ぶどう、大豆、雑豆）に

## 残留する有機塩素系農薬について

望月恵美子 深澤喜延 久保田寿々代

## はじめに

昭和43年に農作物等に残留する農薬の残留基準が定められて以来、我々は山梨県の主要農産物であるぶどう、ももを中心とし、有機塩素系農薬をはじめとする各種農薬の試験を行ない、その結果を報告してきた<sup>1~4)</sup>。果実、野菜に残留する有機塩素系農薬は、年々減少傾向にあつたが、昭和46年の使用禁止以後はさらに減少し、現在では基準をはるかに下回っている。

一方、これら有機塩素系農薬は、1977年現在、インド、トルコ、パキスタンなどいわゆる発展途上国を中心に消費されており<sup>5)</sup>、しかもこれらの国における規制、使用に関する制限は明らかではない。

近年、山梨県においても輸入農産物の増加はめざましく、大豆、あん製造用原料豆はもとより、山梨県特産とされている干ぶどうもその多くは、アメリカ、オーストラリア、中国からの輸入品であるといわれる。そこで、今回、県内で販売、卸売りされている輸入農産物の残留農薬の実態を調査する目的で、残留農薬試験を行なったので報告する。

## 方 法

## 1. 試 料

昭和54、55年度、山梨県内で販売、卸売りされた干ぶ

どう13試料、納豆・豆腐原料用大豆（以下、大豆）5試料、あん製造用原料豆（以下、雑豆）20試料を用いた。

## 2. 試 験 方 法

大豆および雑豆（以下、豆類）：衛生試験法・注解、油脂性試料、viii) 穀類<sup>6)</sup>の項に準じて試料の調製を行なった。すなわち、n-ヘキサンによる油脂の抽出、アセトニトリル分配抽出、フロリジルカラムクロマトグラフィーを行ない、流出液を濃縮後、ガスクロマトグラフィー用試験溶液とした。

干ぶどう：試料に1.5倍量の水を徐々に加えながらホモジナイズした。ホモジナイズした試料60gを精粹し、20%含水アセトニトリル150mlで10分間振とう抽出した後、さらにアセトニトリル100mlを用いて2回抽出を行なった。以下、前記衛生試験法・注解、低脂肪性試料、i) 高水分含有試料の項に準じて操作し、ガスクロマトグラフィー用試験溶液を調製した。

## 3. 装 置

ミキサー：松下電気製、職業用ミキサー

ホモジナイザー：日本精機製作所製ユニバーサルホモジナイザーHB型

ガスクロマトグラフ：島津製作所製ガスクロマトグラフGC・4CM・PEE (<sup>63</sup>Ni, ECD) および GC・3BE (<sup>63</sup>Ni, ECD)

ガスクロマトグラフ操作条件は表1に示した。

表1 ガスクロマトグラフ操作条件

	カラム 内径 mm×長さ cm	温度 (°C) カラム 注入口	Sens MΩ	Range (×10 <sup>-2</sup> )	キャリヤーガス N <sub>2</sub> ml/min	注入量 kg/cm <sup>2</sup>	注入量 μl
DEGS+H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (2+0.5%) Chromosorb W 80-100 mesh	3×150	200 250	10	4	60	0.6	2 中
QF-1 (1.5%) Chromosorb W 60-80 mesh	3×150	200 250	10	4	25	0.5	2
OV-17 (2%) Chromosorb W 80-100 mesh	3×170	205 250	10	4	—	1.0	2

## 結果および考察

### 1. 干ぶどう

結果を表2に示した。

BHCは、オーストラリア、中国、南アフリカ産のいずれからも検出され、特に中国産のグリーンレーズンでは22.5ppbを示したものがあった。

DDTは、4カ国いずれの产品からも検出され、オーストラリア産には134 ppbの高い残留がみられた。

ドリン剤（アルドリン、ディルドリン、エンドリン）は、すべての試料から検出されなかった。

日本の生ぶどうの残留基準と比較するために、干ぶどう、生ぶどうの水分含量（それぞれ、約10.8%，84.4%）<sup>12)</sup>をもとに、干ぶどうの残留値から生ぶどうの残留値を試算すると、最も高い残留値であったオーストラリア産のDDT 134ppbは23.4ppb、中国産のBHC 22.5ppbは3.9ppbとなる。これを生ぶどうの基準（BHC、DDTともに0.2 ppm）にあてはめると、それぞれ、基準の約1/10、1/50となり、その他の干ぶどうの場合は1/100前後となるため、仮にこれらの国から生ぶどうを輸入したとしても、ほとんど問題はないと考える。

### 2. 豆類

結果を表3に示した。

BHCは、試験した5カ国15試料、対照とした日本産10試料のいずれからも検出された。中国産赤竹は46.8 ppbに達し、また、山梨県産果実、野菜にはほとんど残留がみられなくなった $\beta$ 、 $\delta$ 異性体が検出された。ビル

マ産のボケイトビーンズは、 $\gamma$ -BHCの残留値が高く20.0ppbであった。

DDTは、中国産赤竹、竹小豆の値が特に高く、53.1 ppb、29.2 ppbであった。日本産およびアメリカ、イギリス産の豆類にはほとんど残留はみられなかった。山梨県における果実、野菜類のDDT 残留は数年前から、基準（0.2 ppm）の1/100前後あるいは以下という状況であり、他県においても同様の傾向<sup>13~15)</sup>がみられるところから考えると、前記中国産2試料の値は高い残留値であるといえる。

ドリン剤は、ビルマ産のボケイトビーンズに著しい残留が認められ、アルドリンは204 ppb、ディルドリンは31.5ppbに達し、中国産の竹小豆からは、エンドリンが検出された。日本、アメリカ、イギリス産のいずれからもドリン剤は検出されなかった。ドリン剤は土壤に残留しやすいこと、土壤中で生育する作物の吸収率が高いことがよく知られており、ディルドリン（アルドリンを含む）については、ばれいしょ、ほうれんそらは検出してはならない、また、だいこん、きゅうりなどは、0.02ppmと基準が定められている。しかし、現在でも、アルドリンの酸化したディルドリンが、前記作物を中心に基準を超えて検出される例<sup>12~15)</sup>が報告されている。

なお、ビルマ産の豆に検出されたドリン剤は1試料のみであったが、高い残留値が得られたこと、また、あざき、大豆には基準が定められていないことから、前記豆を含む雑豆を使用して製造された生あん缶詰（2試料）について試験を行なったところ、ドリン剤をはじめとす

表2 干ぶどうに残留する有機塩素系農薬

国名	種類	BHC (ppb)					DDT (ppb)				
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	Total	DDD	DDE	$\sigma$ -T	$p$ -T	Total
アメリカ	(黒)	tr				tr		8.7			8.7
	〃	tr				tr		12.0			14.3
	〃	tr				tr			tr		tr
	〃	tr				tr			tr		tr
オーストラリア	(赤)	0.9				0.9	9.7	6.8		118	134
	サルタナ		0.8			0.8	tr	tr		tr	
	マスカット		2.5			2.5	tr	1.2	tr	9.5	10.7
	〃	1.3	4.4			5.7	tr	6.7		11.8	18.5
中 国	グリーンレーズン	4.2	15.5	1.3	1.5	22.5			3.0	2.5	5.5
	〃	6.1	4.8	0.7		11.6			1.3	tr	1.3
南アフリカ	サルタナ	1.4				1.4			0.7	2.3	3.0
	(黒)			2.5		2.5			tr	tr	tr

( ) : 通称 空欄: 不検出

tr : 定量下限以下

$\sigma$ -T :  $\sigma$ -p'-DDT  $p$ -T :  $p$ -p'-DDT

ドリン剤はすべて不検出

表3 豆類に残留する有機塩素系農薬

国名	種類	BHC (ppb)					DDT (ppb)					ドリン剤 (ppb)		
		$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	Total	DDD	DDE	$\sigma$ -T	$p$ -T	Total	A	D	E
アメリカ	大豆	1.6		0.4		2.0								
	"	1.6				1.6								
	ウインター	0.5		0.1		0.6								
	不明	6.3		2.9		9.2	tr		tr					
イギリス	青エンドウ	3.8		1.3		5.1			tr	tr				
中国	大豆	8.3		4.4		12.7								
	赤竹	19.0	14.1	4.5	9.2	46.8	2.3	1.0	4.8	45.0	53.1			
	竹小豆	1.6		1.0		2.6		3.9	7.7	17.6	29.2			2.7
	テンシンアズキ	4.2	3.5	1.2		8.9			tr	tr				
	フェバービーンズ	0.4				0.4								
ビルマ	黄芸	8.3		3.3		11.6			tr	tr				
	ポケイトビーンズ	2.6		20.0		22.6					4.4	4.4	204	31.5
	バタービーンズ	2.9		1.6		4.5					6.1	6.1		
	"	1.0		2.0		3.0					1.9	1.9		
日本	ピーピン	1.3		0.4		1.7								
	大豆	1.9		0.8		2.7								
	"	1.9		1.1		3.0								
	小豆	4.5		0.9		5.4			tr	tr				
	"	0.4		0.3		0.7	0.8				0.8			
	手亡	0.7		0.2		0.9								
	"	6.5				6.5			tr	tr				
	"	1.1				1.1								
金時	"	1.5		2.4		3.9								
	エンドウ	2.7		0.9		3.6			tr			tr		
	"	0.5		0.3		0.8								

空欄：不検出

tr : 定量下限以下 o-T :  $\sigma$ -p'-DDT p-T :  $p$ -p'-DDT A : アルドリン

D : ディルドリン E : エンドリン

る有機塩素系農薬はほとんど検出されなかった。これは国内産、外国産、数種の豆の混合による希釀、製あん工程の加熱沸とう処理による蒸散、揮散による消失のためと考えられる。

以上のように、今回試験を行なった干ぶどう、雑豆の中には、いくつか高い残留がみられるものがあり、それらはオーストラリア、中国、ビルマ産のものであった。しかし、これらの国からの輸入量<sup>16)</sup>は少なく、干ぶどう、あんの摂取量は主要穀物、野菜に比較して少ないため、食品衛生上、問題はないと考えられる。今後、さらに広範な輸入農産物について、詳細な調査ならびに検討を加える必要があると考える。

### ま　と　め

輸入農産物（干ぶどう、大豆、雑豆）について有機塩素系農薬の残留試験を行なった。

干ぶどうでは、中国産に10ppb以上、オーストラリア産にDDTの10~134ppbの残留がみられた。

大豆の残留は概して低かったが、中国産に13ppbの

BHCが検出された。

雑豆では、中国産に30ppb以上のBHC、DDT、ビルマ産に235ppbのドリン剤が検出され、特徴のある残留がみられた。対照とした日本産の残留値は低く、アメリカ、イギリス産の残留も概して低かった。

今回分析に供した輸入農産物の中には、日本産のものに比較して高い残留が認められるものがあったが、これらの輸入量、摂取量からみて、食品衛生上の問題はないと考える。

### 文 献

- 久保田寿々代、清水郁子：本誌 12, 1~2 (1968)
- 久保田寿々代、深澤喜延：本誌 13, 1~3 (1969)
- 同上：日本公衆衛生学雑誌 16 (13), 178 (1969)
- 業務報告：本誌 12 (1968) ~23 (1979)
- 国際連合食糧農業機関：1978年 FAO 農業生産年報，218~219，国際食糧農業協会 (1979)
- 日本薬学会：衛生試験法・注解，430~433，金原出版 (1980)

- 7) 科学技術庁資源調査会：三訂補日本食品標準成分表  
152, 大蔵省印刷局 (1980)

8) 宮部正樹, 丸山吉正, 坂部美雄：名市衛研報 21,  
53~57 (1974)

9) 北村美奈子, 小西 勉, 永田省吾：京都府衛公研報  
22, 119~120 (1977)

10) 山崎晴美ら：千葉衛研報 2, 47~50 (1978)

11) 古川章子ら：青森衛研報 16, 38~41 (1979)

12) 設樂泰正, 斎藤富保, 堀 義宏：道衛研報 28, 57~  
62 (1978)

13) 業務報告：岩手衛研報 22, 6 (1980)

14) 同上：横浜市衛研報 19, 19 (1980)

15) 斎藤行雄, 山本 敦：富山衛研報 昭和54年度, 205  
~206 (1980)

16) 通商産業省：昭和55年版通商白書各論 1979年我が  
國の貿易統計, 110, 118, 214 (1980)