

千葉県における農作物および牛乳中の 有機塩素系農薬の残留について

山崎 晴美* 本田 久義* 吉岡 康* 加藤 嘉久* 佐伯 政信*

I. 緒 言

我国においては1945年代から有機塩素系農薬(DDT, BHC, アルドリン等)が盛んに使用された。しかし、これらの有機塩素系農薬は生物濃縮性が高く、農作物や母乳中からも検出され、動植物のみならず土壤中と広範囲にわたって汚染されていることが明らかになった。したがって、人畜に対する安全性の面から1971年にBHC, DDTの使用禁止, ドリン剤も使用規制の措置がとられた。

すでに、千葉県においても1969年から食品中の農薬の残留量について調査を継続しており、今回、有機塩素系農薬の残留量の傾向について整理し若干の知見を得たので報告する。

II. 調査方法

1. 供試材料

農作物：この調査に使用した野菜、果実および穀類等は市場より取去、あるいは生産者より直接購入したものである。

牛乳：酪農家より直接購入した生乳、および市販乳。

2. 実験方法

農作物：供試材料はミキサーで粉碎後、アセトン・ベンゼンで抽出し、脂肪性食品はn-ヘキサン・アセトニトリルによる液々分配後、カラムクロマトによりクリーンアップの後、濃縮してガスクロマトグラフィー(1970年6月厚生省告示第223号、および以後の改正に準じた)により同定、定量。

牛乳：試料にシュウ酸カリウム、エタノールを加えてよく混和し、エーテル・石油エーテルで脂肪を抽出し、これをn-ヘキサン・アセトニトリルで液々分配し、カラムクロマトによりクリーンアップした後、濃縮してガ

スクロマトグラフィー(Pesticide Analytical Manual Vol.1に準じた)により同定、定量。

III. 実験結果および考察

調査した農作物について、1970年度以降に調査した主要農作物中の主な有機塩素系農薬の残留量については表1に、牛乳については表2にまとめた。なお、農作物については種類が多いので2年以上にわたって調査した作物、および1976年度以降調査した作物についてのみ表示した。

1. 農作物

調査した農作物中の各々の有機塩素系農薬の傾向をまとめると次のごとくである。

BHC：調査した野菜のうち、きゅうりとほうれんそうから高い残留量が検出された。ことに、きゅうりは1970年度に現在の残留基準量の0.2ppmを越えるものが2件あった。しかし、残留量は有機塩素系農薬の使用禁止措置がとられた1年後の1972年には1970年の約 $\frac{1}{10}$ に減少し、措置の効果が明瞭であるといえる。なお、その後は低レベルで検出されている。ほうれんそうは1970年度に最高5.456ppmと異常に高い残留量を検出している。しかし、ほうれんそうも1974年以後の調査では0.063ppmが最高値で、平均値も初年度の $\frac{1}{100}$ 程度に減少しており、きゅうりと同様に規制措置の影響が明瞭といえる。その他の農作物についてはいずれも規制前から残留基準量の0.2ppmを越えるものはなかったが、また、減少傾向も明らかでなく、だいこん、らっかせい等からは現在も低レベルで検出されている。鈴木ら¹⁾は土壤中に残留するBHCが移行しやすい作物としてにんじん、かぶ葉、だいこん葉およびほうれんそうをあげている。著者らの調査結果もこの報告とほぼ同様の傾向がみられた。BHCの残留性は高く、これらの農作物からは今後も検出されるものと思われるので継続調査が必要である。

DDT：DDTは1971年に使用禁止措置がとられ、1972年度以降に調査した農作物からは殆んど検出され

*千葉県衛生研究所
(1978年2月18日受理)

千葉県における農作物および牛乳中の有機塩素系農薬の残留について

なかったが、最近にいたり、ほうれんそうやいちご等から検出された。しかし、DDTの最高値は0.030ppmで残留基準量の1/6以下ときわめて微量である。なお、

DDTは土壌中にかなりの濃度で残留していても野菜への移行は少ないことが明らかにされており、¹⁾今後とも、農作物中への残留は問題ないものと思われる。

表1 農作物中の有機塩素系農薬残留量

(全中ppm)

作物名	年度	件数	総BHC	総DDT	ディルドリン	作物名	年度	件数	総BHC	総DDT	ディルドリン	
かぶ	1972	10	0.001 (nd-0.004)	nd	tr (nd-0.002)	はくさい	1973	5	nd	nd	nd	
	1973	3	nd	nd	nd		1974	5	nd	nd	nd	
	1974	5	0.004 (nd-0.022)	nd	—		1975	5	nd	nd	nd	
	1976	5	0.002 (nd-0.002)	nd (nd-tr)	—		1976	5	nd	nd	nd	
かぶ (葉)	1973	3	nd	nd	nd	ほうれんそう	1970	5	1.436 (0.400-5.456)	nd	nd	
	1974	5	nd	nd	—		1974	5	0.002 (nd-0.009)	nd	nd	
	1976	5	0.012 (0.003-0.044)	nd (nd-tr)	—		1975	5	0.015 (0.002-0.063)	0.005 (nd-0.025)	0.006 (nd-0.014)	
だいこん	1971	5	0.001 (nd-0.002)	nd	0.003 (nd-0.010)	らっかせい	1976	5	0.002 (0.001-0.003)	nd	nd (nd-tr)	
	1972	5	0.009 (nd-0.046)	nd	nd		1971	10	0.018 (tr-0.108)	0.006 (tr-0.029)	0.046 (tr-0.100)	
	1973	5	nd	nd	0.006 (tr-0.020)		1974	6	nd	nd	0.012 (0.003-0.029)	
	1974	5	0.010 (0.006-0.016)	nd	nd		1976	5	0.006 (0.005-0.007)	nd	0.016 (0.002-0.038)	
だいこん (葉)	1971	3	0.009 (0.006-0.010)	nd	0.003 (nd-0.007)	玄米	1971	12	tr (nd-tr)	tr (nd-tr)	nd	
	1973	4	nd	nd	nd		1976	10	0.006 (nd-0.025)	nd	nd	
	1974	4	0.019 (0.012-0.025)	nd	nd		1970	8	nd	nd	nd	
	1975	4	0.004 (0.001-0.011)	nd	nd		1971	2	0.004 (tr-0.006)	nd	nd	
きゅうり	1970	10	0.091 (nd-0.464)	nd	nd	いちご	1972	7	nd	nd	nd	
	1971	5	0.044 (0.021-0.087)	0.004 (0.002-0.008)	0.016 (0.002-0.027)		1973	5	nd	nd	tr (nd-0.002)	
	1972	3	0.005 (0.001-0.009)	nd	0.036 (0.016-0.048)		1974	5	nd	nd	nd	
	1973	11	0.001 (nd-0.003)	nd	0.003 (nd-0.033)		1975	10	nd	0.001 (nd-0.003)	0.001 (nd-0.004)	
	1974	10	0.002 (nd-0.010)	nd	0.006 (nd-0.036)		1976	5	0.001 (tr-0.003)	0.003 (nd-0.016)	0.001 (nd-0.002)	
	1975	12	0.002 (nd-0.008)	tr (nd-0.002)	0.009 (nd-0.047)		すいか	1974	5	nd	nd	nd
	1976	5	0.001 (nd-0.006)	nd	nd			1976	10	nd	nd	tr (nd-0.002)
キャベツ	1970	6	nd	nd	nd	日本なし	1970	5	nd	nd	nd	
	1971	10	tr (tr)	0.008 (nd-0.022)	nd (nd-tr)		1971	5	tr (tr)	0.006 (tr-0.030)	0.002 (nd-0.010)	
	1972	10	tr (nd-0.001)	nd	0.001 (nd-0.003)		1973	10	nd	nd	nd	
	1973	10	nd	nd	nd		1974	5	nd	nd	nd	
	1974	10	nd	nd	nd	えだまめ	1977	5	0.003 (0.001-0.005)	nd	nd	
	1975	10	nd	nd	nd (nd-0.001)	かぼちゃ	1977	5	0.001 (0.001)	nd	—	
	とまと	1970	5	nd	nd	nd	こまつな	1976	5	0.005 (0.002-0.014)	nd	0.002 (nd-0.004)
1971		5	0.004 (nd-0.018)	nd	nd (nd-tr)	さやえんどう	1977	5	nd	nd	nd	
1972		5	nd (nd-tr)	nd	nd	たまねぎ	1977	5	0.001 (nd-0.003)	nd	nd	
1973		5	nd	nd	nd	とうもろこし	1977	5	nd	nd	nd	
1974		5	nd	nd	nd	なす	1976	10	nd	nd	nd	
1976		5	nd	nd	nd	にんじん	1976	5	0.008 (0.003-0.022)	nd	0.006 (nd-0.014)	

上段：平均値、カッコ内は濃度範囲
nd：検出しない、tr：0.001ppm未満

ディルドリン：ディルドリンは毒性が高く、日常食を通じての摂取量はDDTやBHCに比べ1日摂取許容量(ADI)に接近しているといわれている。²⁾しかし、その実態は明白でないが、この調査の結果、きゅうり、ほうれんそうから残留基準量を越えるものが検出されている。ことに、きゅうりについては残留基準量の0.02ppmを越えたものが56件のうち10件あり、このうちの7件が同一地区で入手したものであった。この地区については土壤中での残留の可能性が考えられるので調査を継続し、その結果いかんでは今後の作物においては注意をしなければならない。なお、きゅうり全体では1972年度をピークに減少傾向を示している。

ほうれんそうにおける残留基準量は検出されてはならない(以下NDとする)、であるが、しかし、1975年度に3件0.005ppmを越えたものがあつた(0.005ppm以下の値をNDとして扱う)。らっかせいについては1971年、1974年および1976年の3回にわたって調査したが、きゅうり、いちご、だいこん等に比較して高い残留量を示している。ディルドリンは土壤残留性農薬に指定されており、長期間土壤中に残留すること、きゅうりやにんじん等の作物に吸収されやすい^{1), 2)}などの点からみて、今後とも規制値を越えるものが出る可能性がある。また、ディルドリンは野菜のみならず動物性食品からも摂取される可能性が高く、健康との関わり合いが深く、安全性の点からみて継続調査の必要がある。

エンドリン：エンドリンは表1に記載した22種の農作物について調査した結果、検出率はきわめて低かった。しかし、はくさいから1件0.023ppmとかなり高い値が検出された。他県のはくさいについての調査結果³⁾⁻⁵⁾をみると0.002ppmまでの範囲に入っており、ここで得られた0.023ppmは異常に高い値であるといえる。しかし、千葉県内でもはくさい中からエンドリンが検出されたのは20件中のこの1件のみで、この原因については今後の調査が必要である。なお、今後異常値が出た場合はその産地の土壤中の農薬残留量の調査をすることも必要である。その他きゅうり、キャベツ等から一部検出されている。

2. 牛 乳

市販乳は1970年1月から1973年11月まで、生乳は1970、1975、1977年と調査を行ない表2のごとき結果を得た。山岸ら⁶⁾は、市販乳と原料乳との有機塩素系農薬の残留量を比較したところ両者に差を認めなかったと報告している。

BHC：牛乳中のBHCの暫定許容量は0.2ppmであるが、今までに調査した県内の牛乳では最高値が0.179

ppmで許容量を越えるものはなかった。また、経年変化をみると、農薬の使用禁止、および牛乳汚染の最大原因であった稲わらの給飼の規制などにより、残留量は1973年には1971年の約以下に減少した。しかし、136件調査を行なったうち133件からBHCが検出されており、検出率は97%で、ほとんどの牛乳中から検出されることは問題であろう。

表2 牛乳中の有機塩素系農薬残留量 (全中ppm)

	年度	件数	総BHC	総DDT	ディルドリン
市販乳	1969	4	0.052 (0.046-0.063)	nd	—
	1971	40	0.020 (tr-0.122)	nd (nd-0.008)	0.002 (nd-0.021)
	1972	35	0.010 (0.002-0.024)	0.004 (nd-0.030)	0.002 (nd-0.008)
	1973	13	0.006 (0.001-0.022)	0.001 (tr-0.003)	0.002 (0.001-0.003)
生乳	1970	24	0.034 (nd-0.179)	nd (nd-tr)	nd
	1975	10	0.001 (tr-0.001)	0.001 (nd-0.002)	0.001 (nd-0.002)
	1977	10	0.002 (0.001-0.008)	0.003 (nd-0.026)	0.002 (nd-0.005)

上段：平均値。カッコ内は濃度範囲
nd：検出しない、tr：0.001ppm未満

DDT：DDTの牛乳中の暫定許容量は0.05ppmである。しかし、調査の結果、県内における最高値は0.03ppmで許容量を越えるものはなく、残留平均値も低いレベルであった。また、検出率は136件中57件検出で42%と半分以下であった。

ディルドリン：ディルドリンの牛乳中の暫定許容量は0.005ppmであるが県内で調査した結果、最高値は0.021ppmと許容量の4倍を越える高い値を示した。1971、1972年度に調査した牛乳75件のうち、許容量を越えたものは7件で9%という割合であったが、1973年度以後は0.005ppmを越えるものはなく残留量は減少した。しかし、1977年度に0.005ppmという値が検出されており、許容量が低い場合今後とも調査の継続が必要である。なお、検出率は132件中83件検出で63%であった。

エンドリン：牛乳中のエンドリンについては1971年から1977年までに108件の調査を実施したが検出されなかった。

IV. 結 び

千葉県内における農作物および牛乳中の有機塩素系農薬について調査した結果、次のことが明らかになった。

- (1) 農作物中の塩素系農薬について減少傾向の明らかであったのはきゅうり、ほうれんそう中のBHCであった。ディルドリンについてはきゅうり、らっかせいで若干減少傾向がみられた。なお、その他の作物について

ては当初より残留量は少なかった。DDTについては1970年当時からいずれの農作物においても残留量がさほど多くなかった。

- (2) 牛乳中の塩素系農薬の傾向についてみればBHCは1970年以後、順調に減少した。また、ディルドリンも1973年以後、暫定許容量を越えるものはなくなった。しかし、現在においても微量ではあるがBHC、DDT、ディルドリンが検出されている。
- (3) 全般的にみて、農作物および牛乳中における塩素系農薬の残留量については特に大きな問題はなかった。しかし、エンドリンやディルドリンは毒性も高く、残留基準も低い農薬であり、微量でもこれらが検出される農作物は今後十分に調査、検討の必要があると考える。

謝 辞

終りにのぞみ、本調査の分析および検体採取に御協力いただいた千葉大学薬学部吹野秀亀氏、市川保健所横瀬福子氏、衛生指導課および各保健所関係職員各位に深謝いたします。

文 献

- 1) 鈴木学, 他: 土壌に残留する有機塩素系農薬の野菜への移行, 食衛誌, 14巻(2号), 160~167, 1973
- 2) 西本孝男, 他: 食品中残留農薬の研究(VI), 食衛誌, 12巻(1号), 56~61, 1971
- 3) 堀義宏, 他: 農薬による食品の汚染について(第6報), 北海道立衛生研究所報, 第25集, 117~121, 1975
- 4) 宮部正樹, 他: 食品中の農薬に関する研究, 名古屋市衛研報, 21号, 58~62, 1974
- 5) 岡山県における食品, 環境の汚染に関するデータ集第3集, 岡山県環境保健センター年報, 1号, 248~251, 1977
- 6) 山岸達典, 他: 有機塩素剤の使用禁止後における牛乳中の残留農薬の推移, 東京衛研年報, 25, 197~202, 1974