

農作物由来による農薬摂取の実態

鈴木 聡

研究会で発表した²⁵⁾。

I 緒言

農薬は品質の良い食料を安定的に供給するために、また農作業の省力化に必要な資材となっている。農薬による防除を全く実施しなかった場合の推定減収率は、りんご、施設きゅうりの場合で90%以上となり、水稻では35%の数字が示されている²⁰⁾。一方、食品への残留による人体の健康への影響が懸念されている。特に生鮮農産物では食物として摂取されるまでの調製、調理過程が短く、洗浄だけで食べる場合も多く、残留農薬の減衰率が低くなることも考えられ、生鮮農産物の農薬残留実態調査が行われている^{14, 15, 28)}。

農薬の残留基準の分析対象となる部位は消費者のリスクを最小限にするために次のように定められている。根菜類、いも類などは泥を水で軽く洗い流したものを、その他のものは水洗しないものを、また、米は玄米を、果実類はももなどを除き果皮を込みにしたものを分析試料としている^{13, 24)}。しかし、農作物に付着した農薬は食物として摂取されるまでに剥皮、水洗、調理などを通して一部が除去される^{3, 12, 18, 21, 22, 29)}。以上のことから実際の農薬摂取量は人体許容一日摂取量²⁷⁾ (Acceptable Daily Intake, 以下ADI) を大幅に下回ることが考えられる。

本研究では残留農薬の消費者への安全性の資料を得るために市販の食品を購入し、水洗、調理後、分析を行うことにより、数種類の農薬の一日当たり摂取量を明らかにしたので報告する。

なお、この研究の一部は第16回農薬残留分析

II 調査方法

1. 試料調製方法

国民栄養調査^{16, 17)}に基づいて一人一日当たりの平均的な食品の摂取量を把握し、1990年5月、1991年5月、1992年3月に宇都宮市内の小売店から約50種類の米、いも、果実、野菜などの食品を購入した。第1表に一人一日当たりの平均的な食品の摂取量を、産地が判明しているものはそれを示した。なお、食品群別摂取量については栃木県が含まれる関東Ⅱの数字を採用した。肉類ではデイルドリン、BHC、DDT、魚介類ではデイルドリン、BHC、DDT、CNP、ベンチオカーブなど生物濃縮性の高い農薬の検出が知られている²⁸⁾。しかし、本研究の調査対象農薬が肉類及び魚介類から検出される可能性は少ないと考えてこれらの購入は行わなかった。入手した食品は第1表に示したような調理加工を行った。すなわち、米は炊飯する。じゃがいもは水洗し、皮をむき、煮る。トマトは水洗しへたを取る。茶は熱湯抽出するなどの通常の方法で処理をした。分析は食品群ごとにまとめて行った。なお、試料は購入から分析まで4℃で冷蔵保存し、ほとんどのものは4日以内に分析を行い、最も保存期間が長いもので8日であった。

2. 調査対象農薬及び分析方法

1990年はイソキサチオン、DDVP、イプロジオン、1991年はイソキサチオン、DDVP、DEP、エチルチオメトン、ジネブ、1992年は

栃木県農業試験研究報告第40号

第1表 1991年調査における食品摂取量，調理加工方法等

食品群	摂取量 (g/人/日)	食品名	産地	調理加工方法
米	207.5 g	白米	栃木	炊飯
麦・雑穀 82.7 g	10.0	小麦粉		煮る
	33.4	食パン		そのまま
	30.9	うどん		煮る
	5.7	マカロニ		煮る
	2.7	インスタントラーメン		煮る
いも類 76.7 g	11.9	さつまいも		水洗し，煮る
	32.6	じゃがいも	栃木	水洗し，皮をむき，煮る
	15.6	さといも	栃木	水洗し，皮をむき，煮る
	13.6	こんにゃく	東京	煮る
	3.0	ポテトチップ		そのまま
豆類 75.9 g	18.6	みそ	長野	煮る
	37.1	豆腐	栃木	そのまま
	7.0	油揚げ	栃木	煮る
	10.0	納豆	茨城	そのまま
	3.2	豆乳	東京	そのまま
果実類 127.0 g	29.0	甘夏	熊本	皮をむく
	19.2	オレンジ	アメリカ	皮をむく
	34.8	りんご	青森	水洗し，芯を除く
	4.4	バナナ	台湾	皮をむく
	11.0	キウイフルーツ	静岡	皮をむく
	11.0	プリンスメロン	栃木	皮をむき，種子を除く
	10.9	白桃かん詰め		そのまま
	3.7	オレンジジュース		そのまま
	3.0	トマトジュース		そのまま
緑黄色野菜 75.1 g	17.7	にんじん	栃木	水洗し，皮をむき，煮る
	18.0	ほうれんそう	栃木	水洗し，煮る
	4.0	ピーマン	茨城	水洗し，煮る
	9.6	トマト	栃木	水洗し，へたを除く
	8.0	ブロッコリー	栃木	水洗し，煮る
	4.0	にら	栃木	水洗し，煮る
	4.0	かぼちゃ		水洗し，煮る
	4.0	さやえんどう	栃木	水洗し，煮る
	2.0	こまつな	栃木	水洗し，煮る
	2.0	しゅんぎく	栃木	水洗し，煮る
	1.8	さやいんげん	栃木	水洗し，煮る
その他の野菜 180.6 g	43.5	だいこん	栃木	水洗し，皮をむき，煮る
	22.7	たまねぎ		皮をむき，煮る
	17.2	キャベツ	千葉	水洗する
	11.9	きゅうり	栃木	水洗する
	20.8	はくさい	栃木	水洗し，煮る
	9.0	ねぎ	栃木	水洗し，煮る
	8.5	かぶ	栃木	水洗し，煮る
	8.5	なす	高知	水洗し，煮る
	8.5	もやし	福島	水洗し，煮る
	15.8	たくあん	愛知	そのまま
	14.2	白菜つけもの	栃木	そのまま
茶	2.0 g	煎茶	静岡	熱湯抽出

農作物由来による農薬摂取の実態

ジネブを対象にして分析を行った。茶を除いた食品群については水洗，調理前の50 g相当量を分析に供した。煎茶は10 gに100℃の沸騰水600 mlを加え，5分後にろ過し，放冷後，ろ液の300 mlを分析に供した。

それぞれの農薬の分析方法は後藤・加藤の方法^{8,9)}に準じた。

1) 茶を除いた食品群

- (1) イソキサチオン，イプロジオン，
DDVP，DEP

試料50 g相当量をアセトンで抽出し，ジクロロメタンに転溶した。米，麦・雑穀，豆類は更にヘキサン・アセトニトリル分配を行い，いも類，果実類，野菜類はヘキサン・アセトニトリル分配を省略した。更にイソキサチオン，イプロジオンはフロリジルカラムで，DDVP，DEPはシルカゲルカラムで精製を行い，それぞれをアセトンで定容後，ガスクロマトグラフに注入して定量した。なお，イプロジオンは親化合物及び代謝物の両者を定量した。ガスクロマトグラフはHewlett Packard HP-5710A (NP-FID)を用い，分離カラムはイソキサチオン，イプロジオン，DDVPについては5%シリコンDC-200を，DEPについては20%PEG-20Mを使用した。

(2) エチルチオメトン

試料50 g相当量をアセトンで抽出，ジクロロメタンに転溶し，ヘキサン・アセトニトリル分配を行った。硫酸マグネシウム溶液及び過マンガン酸カリウム溶液を加え酸化し，クロロホルムで抽出，アセトンで定容後，ガスクロマトグラフに注入してチオール体の含量を定量した。ガスクロマトグラフはHewlett Packard HP-5710A (NP-FID)を用い，分離カラムは5%シリコンDC-200を使用した。

(3) ジネブ

試料50 g相当量を分解フラスコにとり，塩化第一スズ，蒸留水を加えて水流ポンプで吸引し

ながら加熱を行った。フラスコが温くなった後に6 N塩酸を加え，予め発色試薬（酢酸銅50 mg，ジエタノールアミン100 gをエタノールに溶かし1 lとしたもの）を加えた吸引管に発生する二硫化炭素を捕集した。エタノールで定容後435nmの吸光度を測定し，定量を行った。

2) 茶

- (1) イソキサチオン，イプロジオン，
DDVP，DEP

ろ液300 mlに飽和酢酸鉛溶液を加え，脱タンニン処理を行いイソキサチオン，イプロジオンはヘキサンで，DDVP，DEPはエチルエーテルで抽出を行った。カラム精製以後は茶を除いた食品群と同様の操作を行った。

(2) エチルチオメトン

ろ液300 mlに飽和酢酸鉛溶液を加え，脱タンニン処理を行い，エチルエーテルで抽出を行った。ヘキサン・アセトニトリル分配以後は茶を除いた食品群と同様の操作を行った。

(3) ジネブ

ろ液300 mlを分解フラスコにとり，塩化第一スズを加えて水流ポンプで吸引しながら加熱を行った。以後は茶を除いた食品群と同様の操作を行った。

それぞれの農薬と食品群の組み合わせで添加回収試験を行った。添加量は検出限界値の10倍または20倍相当量であった。検出限界値及び回収率を第2表に示した。回収率が70%以下のものが3件あったが，概ね70~100%の回収率を得た。

III 結果及び考察

定量した農薬の濃度に各食品群の一人一日当たりの摂取量を乗じて，農薬の一人一日当たりの摂取量を算出し，第3表に示した。3年間で6農薬の調査を行ったが，農薬と食品群の組み合わせで検出された例は極めて少なかった。検出された農薬と食品群の組み合わせはイプロジ

第2表 調査農薬の検出限界及び回収率

農薬名	イソキサチオン		DDVP		DEP		エチルチオメトン		イプロジオン		イプロジオン代謝物		ジネブ	
	1990	1991	1990	1991	1991	1991	1991	1991	1990	1990	1990	1991	1991	1992
食品群名	検出限界 ppm	回収 率%	検出限界 ppm	回収 率%	検出限界 ppm	回収 率%	検出限界 ppm	回収 率%	検出限界 ppm	回収 率%	検出限界 ppm	回収 率%	検出限界 ppm	回収 率%
米	<0.004	89	<0.002	89	<0.008	87	<0.002	91	<0.008	70	<0.02	105	<0.04	74
麦・雑穀	<0.004	94	<0.002	75	<0.008	89	<0.002	81	<0.008	74	<0.02	106	<0.04	72
いも類	<0.004	86	<0.002	86	<0.008	80	<0.002	86	<0.008	60	<0.02	104	<0.04	75
豆類	<0.004	79	<0.002	70	<0.008	90	<0.002	72	<0.008	81	<0.02	84	<0.04	71
果実類	<0.004	76	<0.002	95	<0.008	87	<0.002	96	<0.008	81	<0.02	108	<0.04	81
緑黄色野菜	<0.004	80	<0.002	86	<0.008	79	<0.002	91	<0.008	102	<0.02	101	<0.04	90
その他の野菜	<0.004	73	<0.002	90	<0.008	81	<0.002	98	<0.008	97	<0.02	97	<0.04	86
茶	<0.02	60	<0.02	75	<0.08	71	<0.02	72	<0.04	69	<0.08	72	<0.2	76

第3表 一人一日当たりの農薬摂取量

食品群名	農薬摂取量 (μg/人/日)													
	イソキサチオン		DDVP		DEP		エチルチオメトン		イプロジオン		ジネブ			
	年 度	農 薬 名	年 度	農 薬 名	年 度	農 薬 名	年 度	農 薬 名	年 度	農 薬 名	年 度	農 薬 名		
米	1990	<0.9	1991	<0.5	1990	<0.5	1991	<0.5	1990	<0.2	1991	<0.9	1992	<0.9
麦・雑穀	1990	<0.4	1991	<0.2	1990	<0.2	1991	<0.2	1990	<0.8	1991	<0.4	1992	<0.4
いも類	1990	<0.3	1991	<0.2	1990	<0.2	1991	<0.2	1990	<0.5	1991	<0.3	1992	<0.3
豆類	1990	<0.3	1991	<0.2	1990	<0.2	1991	<0.2	1990	<0.5	1991	<0.3	1992	<0.3
果実類	1990	<0.6	1991	<0.3	1990	<0.3	1991	<0.3	1990	<0.2	1991	<0.5	1992	<0.6
緑黄色野菜	1990	<0.3	1991	<0.2	1990	<0.2	1991	<0.6	1990	0.6	1991	<0.3	1992	<0.4
その他の野菜	1990	<0.8	1991	<0.4	1990	<0.4	1991	<0.2	1990	<0.2	1991	<0.8	1992	<0.8
茶	1990	<0.04	1991	<0.04	1990	<0.04	1991	<0.2	1990	<0.08	1991	<0.4	1992	<0.4
合 計	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ADI×50 (μg/人/日)				200		500		100		15000		2500		

注. イソキサチオンはADIが公表されていない。

オンの緑黄色野菜及びエチルチオメトンの緑黄色野菜，その他の野菜であった．農薬の残留基準及び登録保留基準はA D I及び日本人の平均体重を50kgとして算出される¹⁹⁾．A D Iの単位はmg/kg/日であるため，その値に50を乗じた数字を一人当たりの許容一日摂取量として第3表に示した．検出されたこれら2農薬の農作物からの摂取量と比較した結果，イプロジオンでは一人一日当たりの摂取量は0.6μgとなりA D Iの0.004%に相当し，エチルチオメトンでは一人一日当たりの摂取量は1.4μgとA D Iの1.4%に相当し，どちらもA D Iを大幅に下回る数字であった．

Gunderson¹⁰⁾及びF D A⁴⁻⁶⁾によりA D Iの1%を越えて摂取される農薬はほとんどないと報告されている．また，本研究で調査した6農薬のうち，これらに報告されている農薬はイプロジオンとエチルチオメトンであった．イプロジオンでは1987年から1989年にかけて14才から16才の男性でA D Iの0.00043～0.00083%の摂取であり，60才から65才の女性ではA D Iの0.00047～0.0013%の摂取であった⁴⁻⁶⁾．エチルチオメトンでは1982年から1984年にかけて全世界，性別に渡りA D Iの0.09～0.24%の摂取であった¹⁰⁾．本研究の結果ではこれらの約10倍の摂取量となったが，その国の農薬の使用状況による差と考えられる．

河村ら^{14,15)}は野菜・果実での有機リン農薬の残留実態調査を行い，検出頻度は果実の方が高いが，残留量は野菜の方に多い傾向があるとしている．また千葉農試²⁾の農薬摂取量調査では野菜類からの摂取量が多く，農薬の使用量と一致していることが報告されている．本研究においてもイプロジオンとエチルチオメトンが野菜からのみ摂取され，これらの報告と傾向が一致した．

農薬は散布後その大部分が農作物の表面に固着するがエチルチオメトン，D D V P，D E P

などの水溶性の高い農薬は表皮から植物の組織内へ浸透移行するために水洗による除去率が低くなる傾向にあり，散布後の経過時間が長いほど除去率は低下する．逆にジネブなどの難水溶性のものは水洗による除去率が高い^{7,12)}．

農薬の作物における消失は同一の農薬であっても可食部の肥大速度，外部形態などにより大きな影響を受けると考えられる．中村・柴²³⁾は，なすにD E P 50%乳剤の1000倍液を10a当たり150ℓの散布を3回行い，D E P及び代謝物のD D V Pの残留量を測定し，どちらも散布翌日にのみ少量が検出したことを報告している．一方，平松・古谷¹¹⁾は，はくさいにD E P 50%乳剤の1000倍液を10a当たり150ℓの散布を3回行い，D E Pの残留量を外葉，結球心部などに分けて測定し，外葉では散布翌日に3.10ppm残留していたものが14日後では0.239ppmへと減少したが，結球心部では散布翌日で0.020ppm，14日後で0.019ppmとほとんど消失が認められないことを報告している．エチルチオメトンは播種時や定植時に土壌混和される場合が多く，植物の根から吸収されて植物体内へ浸透移行していく．赤羽根¹⁾は，施設きゅうりの残留量を測定し，施用35日から85日後にかけて果実に0.02～0.08ppm残留したことを報告している．高瀬²⁶⁾は，ねぎで施用57日から79日後にかけて0.021～0.046ppm，なす，キャベツでは検出限界以下であり，だいこん根部では施用57日後で0.004ppm，79日後で検出限界以下との報告をしている．

これらのことから浸透移行性農薬であるエチルチオメトン及びD E Pの検出の有無の違いについて，D E Pは，はくさいのような残留しやすすい野菜への散布の実態がなかったことが考えられる．また，D D V Pは蒸気圧が高く，一般に消失は早いこと，残留していたとしても，煮ることなどにより大部分が消失したことが考えられる．金沢¹¹⁾はきゅうり，トマトなどでイプロジオンの残留量が多いことを指摘している．

農作物由来による農薬摂取の実態

本研究の場合も同様にイプロジオンが野菜から摂取される原因であると考えられる。今後、調査の対象とするべき農薬としては、水洗除去率の低い浸透性の農薬、また、生鮮物の調査において残留量の多い農薬が挙げられる。

Ⅳ 摘 要

残留農薬の消費者への安全性の資料を得るために市販の食品を購入し、水洗、調理後の試料を分析することにより数種類の農薬の摂取の実態を明らかにした。

イソキサチオン、DDVP、DEP、ジネブは米、麦・雑穀、豆類、いも類、果実類、野菜類、茶の全ての食品群から検出されなかった。イプロジオンは緑黄色野菜から一人一日当たり0.6 μ g、エチルチオメトン は緑黄色野菜から一人一日当たり1.0 μ g、その他の野菜から0.4 μ gの摂取があり、ADIに対する比率はイプロジオンでは0.004%、エチルチオメトンでは1.4%であった。

引用文献

1. 赤羽根朋子 (1981) 栃木農試研報27:69-78
2. 千葉農試 (1988) 第5回農薬環境動態研究会資料:p16(4), 農業環境技術研究所編
3. Desmarchelier, J. M., Goldring, M. and Horgan, R. (1980) J. Pesticide Sci. 5:539-545
4. Food and Drug Administration (1988) J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71:156A-174A
5. Food and Drug Administration (1989) J. Assoc. Off. Anal. Chem. 72:133A-152A
6. Food and Drug Administration (1990) J. Assoc. Off. Anal. Chem. 73:127A-146A
7. 後藤真康 (1975) 農薬誌, 学会設立記念号:57-67
8. 後藤真康・加藤誠哉 (1980) 残留農薬分析法:p85-86, p174-176, ソフトサイエンティスト社, 東京
9. 後藤真康・加藤誠哉 (1987) 増補残留農薬分析法:p15-16, p113-115, p123-124, ソフトサイエンティスト社, 東京
10. Gunderson, E. L. (1988) J. Assoc. Off. Anal. Chem. 71:1200-1209
11. 平松禮治・古谷扶美枝 (1977) 山口農試研報28:159-163
12. 金沢 純 (1992) 農薬の環境科学:p69-72, p79-86, 合同出版, 東京
13. 環境庁告示第46号 (1973)
14. 河村葉子・高村きよみ・武田明治・内山充 (1983) 衛生試報告101:138-141
15. 河村葉子・武田明治・内山 充・斉藤行生 (1986) 衛生試報告104:147-151
16. 厚生省保健医療局健康増進栄養課監修 (1990) 平成2年版国民栄養の現状(昭和63年国民栄養調査成績):p72-73, 第一出版, 東京
17. 厚生省保健医療局健康増進栄養課監修 (1991) 平成3年版国民栄養の現状(平成元年国民栄養調査成績):p74-75, 第一出版, 東京
18. 俣野修身・小林裕子・島村裕二・鷺尾真智子・後藤真康 (1987) 第11回農薬残留分析研究会資料集:p47-50
19. 宮沢 香・手塚 満 (1978) 植物防疫32:100-104
20. 森田利夫 (1982) 植物防疫36:2-4
21. 永山敏廣・真木俊夫・観 公子・飯田真美・二島太一郎 (1987) 第11回農薬残留分析研究会資料集:p41-46
22. 永山敏廣・真木俊夫・観 公子・飯田真美・田村行弘・二島太一郎 (1989) 農薬

- 誌14 : 39-45
23. 中村幸二・柴 英雄 (1980) 埼玉農試研報36 : 35-56
24. 農林水産省農薬検査所 (1973) 農薬の作物残留試験実施要領
25. 鈴木 聡 (1992) 第16回農薬残留分析研究会資料集 : p59-62
26. 高瀬 巖 (1976) 植物防疫30 : 302-306
27. 富沢長次郎・上路雅子・腰岡政二編 (1989) 最新農薬データブック, ソフトサイエンティスト社, 東京
28. 植村振作・河村 宏・辻 万千子・富田重行・前田静夫 (1992) 残留農薬データブック, 三省堂, 東京
29. 湯嶋 健・桐谷圭治・金沢 純 (1973) 生態系と農薬 : p90-94, 岩波書店, 東京

Insecticide and Pesticide Residue found in Farm Products and their Processed Food

Satoshi SUZUKI

Summary

To collect data on the residues of insecticide and pesticide found in farm products and their processed food, analysis were carried out on samples from market commodities.

Samples were classified into 8 groups, namely, rice, tea and other 6 groups. Other 6 groups are wheat flour and their product, potatoes, soybean products, fruits, green vegetables and other vegetables.

Chemical analysis were carried out about four insecticide, isoxathion, dichlorvos (DDVP), trichlorfon (DEP), ethylthiometon (disulfoton) and two pesticide, iprodione (dichlorophenyl isopropyl dioximidazolidine) and zineb (zinc ethylenbis dithiocarbamate).

Significant residues of iprodione were found in samples from green vegetables group. This group consists of carrot, spinach, sweet pepper, tomato, broccoli, leek, pumpkin, garden pea, edible crythanthemum and kidney bean. Using standard daily intake of each food element and concentration of the chemicals found in it, human intake of pesticide residue was $0.6 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$, equivalent to 0.004% of ADI (Acceptable Daily Intake).

Significant residues of disulfoton were found in green vegetables group and other vegetables group. Other vegetables group consists of radish, onion, cabbage, cucumber, chinese cabbage, leek, japanese turnip, japanese eggplant, soybean sprouts, pickled japanese radish and pickled japanese cabbage. Human intake of disulfoton were $1.0 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ from green vegetables and $0.4 \mu\text{g}/\text{man}/\text{day}$ from other vegetables, and their total was equal to 1.4% of ADI.

Significant residues of other insecticide and pesticide were not found for any other food element groups.

Bull. Tochigi Agr. Exp.
Stn. No.40 : 39~46 (1993)