

## にんじん中 BHC の調理による消長

山田 洋子\*, 佐藤 寛\*, 天川 映子\*,  
安田 和男\*\*, 永山 敏廣\*

### Behavior of BHC in Carrot During Cooking Process

Yoko YAMADA\*, Hiroshi SATO\*, Eiko AMAKAWA\*,  
Kazuo YASUDA\*\* and Toshihiro NAGAYAMA

**Keywords** : 有機塩素系農薬 organochlorine pesticide,  $\beta$ -BHC, にんじん carrot, 土壌 soil, 調理 cooking, 国産農産物 domestic agricultural product, 消長 behavior

#### はじめに

近年農産物中の残留農薬への消費者の関心が高く、生産現場が近く農薬の使用実態が確認できるなどの理由から、国内産、特に地場産志向が増えつつある。当所では地域性を生かし、平成 10 年度より地場産農産物の残留農薬調査を行っているが、平成 15 年度ににんじんから  $\beta$ -BHC が 0.03 ~ 0.01 ppm の濃度で検出された。

BHC は現在にんにんに残留基準は設定されていないが、FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議 (JMPR) で発がん性、難分解性であることから「ADI は設定できない。」とされ、ポジティブリスト制度の導入に当たっても暫定基準値は示されていない。国際癌研究機関 (IARC) は、 $\alpha$ -BHC は動物に対する発がん性については十分な証拠があるが、 $\beta$ -BHC については不十分であるとしている<sup>1)</sup>。

$\beta$ -BHC は BHC 異性体の中で最も蓄積性が高く排出も遅いことから<sup>1)</sup>、摂取量は少ないに越したことはない。にんじんは生食のほか、さまざまに加熱調理されて喫食される。しかし、実際に農薬が検出された農産物を用いた農薬の調理による消長に関する報告<sup>2-7)</sup>は少なく、喫食時における残存状況などはほとんど把握されていない。

そこで今回、 $\beta$ -BHC が検出されたにんじんを用い、ボイルと油炒めによる消長について検討した。また皮むきによる除去を調べるために、皮と皮を除いた身の部分に分けて、BHC 含有量を測定した。さらに、畑の作付け位置による検出量の差、隣接している畑のほうれん草についても調査したので、併せて報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試験溶液の測定

BHC の測定は、アセトニトリルで抽出後、ミニカラム SeP-Pak Vac C18 (6cc, Waters 社製) と ENVI-Carb/LC-NH<sub>2</sub> (500 mg/500 mg, SUPELCO 社製) を用いて精製した後、GC/ECD, GC/MS で測定する多成分分析法<sup>8)</sup>を用いた。

##### 2. 試験溶液の調製

ボイル及び油炒めには、図 1 に示したように  $\beta$ -BHC が検出されたにんじんを皮付きのまま、約 5 mm 角にして冷凍保存し用いた。調理条件は家庭における調理を想定し、調理用器具として、ボイルにはアルミ製鍋、油炒めはテフロン加工のフライパンを用いた。ボイル用の沸騰水は水道水を煮沸して用いた。油炒め用の油は、市販の食用油 (なたね油) を使用した。これらはいずれも、あらかじめ BHC が検出されないことを確認して使用した。

畑の作付け位置によるにんじんからの BHC 検出量の差の調査には、生産者の協力により、図 2 に示したように道路沿い①、畑中央②、旧道を耕作地とした③の 3ヶ所からにんじんを採取し用いた。また、隣接している畑のほうれん草の調査も行った。

##### 3. 装置及び測定条件

GC/ECD : Hewlett Packard 社製 5890 II (オートサンプラ HP7673 付), カラム : J&W 社製 DB-1 (0.25 mm i. d. × 15 m, 膜厚 : 0.1  $\mu$ m), カラム温度 : 50°C (1 min) -15°C/min-135°C (7 min) -15°C/min -155°C (19 min) -13°C/min-280°C (10 min), 注入口温度 : 170°C, 検出器温度 : 300°C, キャリヤーガス : He, メイクアップガス : N<sub>2</sub>, 注入量 : 1  $\mu$ l (スプリットレス)

GC/MS : Finnigan MAT 社製 TRACKER (イオントラップ)

\* 東京都健康安全研究センター多摩支所理化学研究科 190-0023 東京都立川市柴崎町 3-16-25

\* Tama Branch Institute, Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-16-25, Shibasaki-cho, Tachikawa, Tokyo 190-0023 Japan

\*\* 東京都健康安全研究センター食品化学部 160-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

\*\* Tokyo Metropolitan Institute of Public Health  
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjyuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

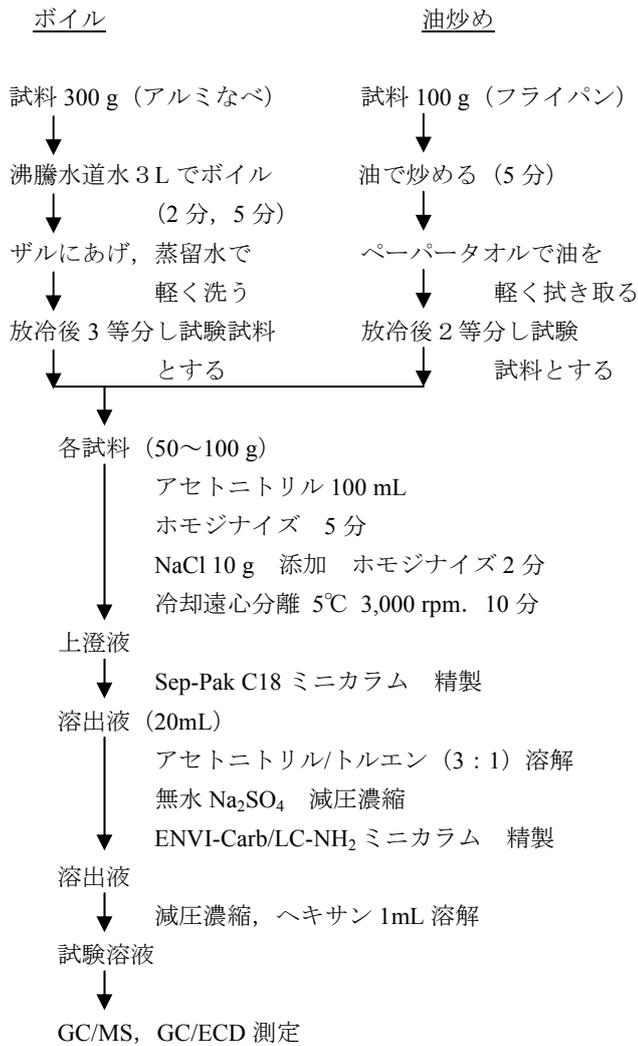


図1. 調理及び分析法のフローシート

型), カラム: Agilent 社製 HP-5MS (0.25 mm. d. ×30 m, 膜厚: 0.1 μm), カラム温度: 40°C (2 min) -10°C/ min-280°C (4 min) -10°C/ min-290°C (2 min), 注入口温度: 250°C, インターフェイス温度: 260°C, イオン源温度: 250°C, キャリヤーガス: He, 注入量: 2 μl (スプリットレス)

結果及び考察

1. 多成分分析法のにんじん中 BHC 分析への適用

当所では農産物中の残留農薬の分析に多成分分析法<sup>8)</sup>を用いている。本調査の実施に当たり、にんじん中の塩素系農薬分析への適用を試みた。農薬 19 成分についてにんじんにそれぞれ 0.5 ppm (試料換算) となるように添加し, GC/MS 及び GC/ECD で回収率を求めた結果を表 1 に示した。BHC に関しては, 回収率 (CV) は GC/MS 102 ~107% (3.1~8.4%), GC/ECD 93.2~101% (1.0~1.9%) と良好で, その他の成分についてもほぼ満足できる結果であり, 多成分分析法が適用できることがわかった。また, 検出限界は GC/MS, GC/ECD いずれの場合も 0.005 ppm であった。

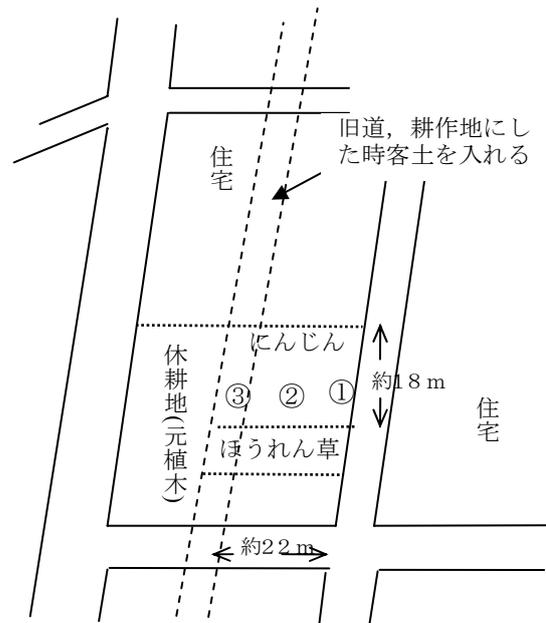


図2. にんじん畑の作付け位置

にんじん畑: 昭和40年代までだいこんを生産, その際BHCを使用. その後, ごぼう生産時に深さ1mを天地返した。

表1. にんじんにおける有機塩素系農薬の添加回収率 n=3

成分	GC/ECD(%)		GC/MS(%)	
	回収率	CV	回収率	CV
α-BHC	101	1.9	102	2.7
β-BHC	99.2	1.6	103	3.1
γ-BHC	93.2	1.5	107	3.5
δ-BHC	101	1.0	107	8.4
Heptachlor	107	1.9	105	3.9
Aldrin	93.9	2.4	104	3.0
Heptachlor epoxide	105	1.8	122	4.6
trans-Chlordane	96.4	2.6	115	5.8
Endosulfan- I	104	2.9	107	5.2
cis-Chlordane	94.2	2.6	124	3.3
Dieldrin	101	2.8	134	12.8
p,p'-DDE	98.9	3.3	111	7.9
Endrin	132	1.4	164	9.5
Endosulfan- II	102	2.3	129	21.1
p,p'-DDD	105	3.1	131	4.7
Endosulfan sulfate	112	2.8	123	2.3
p,p'-DDT	95.8	0.7	112	3.6
Endrin ketone	106	3.2	104	5.9
Methoxychlor	101	3.5	138	4.9

2. にんじん中におけるβ-BHCの分布

β-BHC 0.010 ppm が検出されたにんじんをピーラで皮をむき (皮の厚さ約 0.4 mm), 皮と身の部分に分けて調査し, 結果を表 2 に示した。β-BHC は皮からほとんど検出されず, 大部分は身の部分に存在しており, 皮むきによる BHC の除去は困難であることがわかった。

表2. にんじんの部位別  $\beta$ -BHC 検出量(分布)

全体	皮のみ	皮を除いた身
0.010 ppm	<0.005 ppm	0.011 ppm

にんじん中の農薬の皮むきによる除去については、塗布法<sup>4)</sup>でにんじんにエンドリン、DDTなどの農薬を添加した場合、皮むき後の残存率が1%以下になり、皮むきが農薬の除去に効果的である<sup>2-4)</sup>との報告がある。また、果肉から農薬が検出された果実においても果皮中の濃度が高く、皮むきによる農薬の除去率は一般的に高い<sup>7)</sup>と報告されている。このように、塗布や散布により作物に施用された農薬については、皮むきが農薬除去の有効な手段といえる。

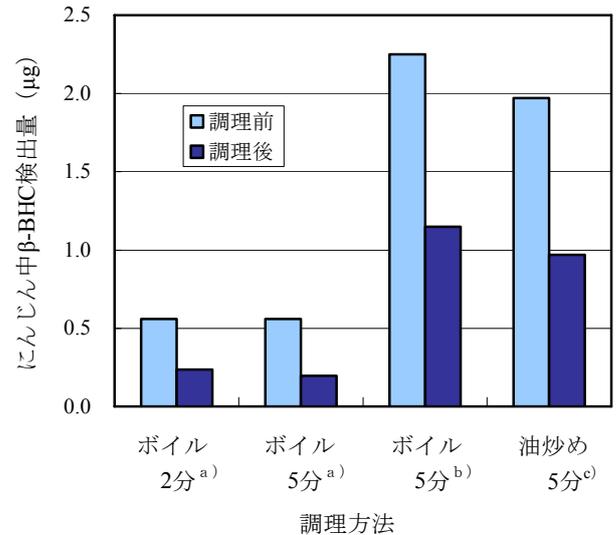
しかし、土壌から作物に移行した農薬や、内部への浸透移行が認められた農薬については、皮むきによる除去率は低い傾向にある<sup>2, 7)</sup>。今回にんじん中に検出された $\beta$ -BHCは皮むきでの除去率が低かったことから、土壌に由来することが示唆された。

### 3. にんじん中 $\beta$ -BHC の加熱調理による消長

調理による農薬の消長については、農薬を検出した試料を用いたディルドリンやキャプタン、EPNなどでの報告<sup>2, 6, 7)</sup>や、浸漬法や塗布法で農薬を添加した試料を使用したエンドリンやクロルピリホスでの報告<sup>3-5)</sup>もあり、ボイルや油炒めなどによる農薬の除去が検討されている。しかし、試料としてBHCが検出されたにんじんを用いた事例はない。そこで、BHC検出にんじんを使用し、調理によるBHCの消長を調べることにした。

ボイル2分、5分、油炒め5分を行ったときのにんじん中の $\beta$ -BHC検出量を図3に示した。0.011 ppm検出のにんじんをボイルした場合、2分のとき58%、5分で66%減少し、ボイル時間が長いとより大きく減少した。0.045 ppm検出のにんじんを5分ボイルした時は49%減少した。これらの結果から調理前の含有量が低濃度の場合、2分以上ボイルすることでほぼ60%以上減少することがわかった。しかし、調理前の濃度が高いと、低濃度の試料と比べて減少率は低い傾向が見られた。ボイルによりにんじん中の $\beta$ -BHCは減少し、喫食量は生鮮にんじん中残留量の1/2以下になることが推察された。

0.039 ppm検出のにんじんを5分炒めたときは51%の減少が見られた。ボイル時に比べ加熱温度が高いにもかかわらず、減少率は同程度であった。BHCは脂溶性であり油に移行していることも推察される。家庭での調理においては、油に溶出したBHCも一緒に食されることが多いため、摂取されるBHCの総量はあまり減少しない可能性がある。

図3. にんじん中  $\beta$ -BHC の調理による消長

- a)  $\beta$ -BHC 0.011 ppm検出試料を用いた
- b)  $\beta$ -BHC 0.045 ppm検出試料を用いた
- c)  $\beta$ -BHC 0.039 ppm検出試料を用いた

農産物中の残留農薬の調理による消長は、対象となる農産物や農薬の種類、調理の方法や条件、農薬が土壌由来か、塗布や浸漬により添加されたものかどうかなどの諸条件に大きく影響される。今回は、調理前と調理後のにんじん中のBHC濃度を測定したが、調理による農薬の消長がヒトの農薬摂取量を考える際の重要なファクターのひとつと考えられることから、今後は、さらに実際の家庭あるいは調理施設の現場での調理条件に即した条件設定が必要と思われる。

### 4. 畑の作付け位置による $\beta$ -BHC 検出量の違い

今回調査を実施した農地では昭和40年代までだいこんを生産し、その際BHCを散布した。その後、深さ1mの天地返しを行い、ごぼうを生産した。近年は減農薬農法、有機農法などが試みられている。BHCは1971年(昭和46年)12月登録失効になった有機塩素系殺虫剤<sup>9)</sup>、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 等の異性体がある。これらのうち、 $\beta$ -BHCは土壌中における半減期が比較的長く、長期間残留し、異性体の中でも残存比率が最も高いとの調査結果<sup>10)</sup>がある。

道路沿い①及び畑中央②にはBHCが残存し、旧道であった③にはBHCはほとんど含有されていないと推察される。これら作付け位置別に栽培されたにんじんを調査した結果を表3に示した。道路沿い①のにんじんから0.020、0.011 ppm、畑中央②では0.010 ppm検出された。しかし、かつての旧道を耕作地とした③のにんじんからは検出されなかった。従って、過去に使われたBHCが土壌中に残存し、今回にんじんから検出されたと思われる。

表3. 畑の位置別ににんじん中の $\beta$ -BHC検出量

畑の位置 <sup>a)</sup>	$\beta$ -BHC検出量 (ppm)
①	0.020, 0.011
②	0.010
③	<0.005

a) 作付け位置は図2に示した.

にんじん畑と隣接している畑のほうれん草について調査したが、 $\beta$ -BHC等のBHC類は検出されなかった。ほうれん草畑にもBHCは残存していると推察されるが、にんじんとは異なり、BHCの吸収がほとんどなかったと考えられる。作物の種類により農薬の吸収される割合が異なっていると推察される。

本研究は、当所広域監視課市場班と協力して実施したものである。

#### ま と め

1. 塩素系農薬について、多成分分析法がにんじんに適用できることがわかった。
2. にんじんの部位別に $\beta$ -BHCの分布を見ると、皮からはほとんど検出されず、大部分が身に存在した。
3.  $\beta$ -BHC検出にんじんを用いて、調理によるBHCの消長を調査した結果、同一濃度の場合ボイル2分より5分ボイルのほうが多く減少し、またBHC濃度が高いと減少率が低くなる傾向が見られた。
4. にんじんを5分炒めたときの減少率は51%であったが、BHCが炒め油の中に溶け出し、総摂取量の点ではあまり

減少効果が期待できない可能性がある。

5.  $\beta$ -BHC検出にんじんの畑について作付け位置別に栽培されたにんじんを調査した結果、BHC検出量に差が見られた。にんじん中のBHCは、過去に使用されたBHCの土壌残留に由来するものと推定された。

#### 文 献

- 1) Environmental health Criteria 123 (Feb.18, 1997), <http://www.nihs.go.jp/DCBI/PUBLIST/ehchsg/ehctran/tran2/28abhch.html>
- 2) 上野英二, 芦本佳奈子, 吉村吉博, 他: 食品衛生研究, **54**(6), 39-45, 2004.
- 3) 吉川典子, 杉林幸子, 片岡寿理, 他: 日食化誌, **3**, 57-63, 1996.
- 4) 杉林幸子, 濱田郁子, 三島郁子, 他: 日食化誌, **2**, 97-100, 1995.
- 5) 吉川典子, 開原亜樹子, 中西裕子, 他: 日食化誌, **5**, 14-17, 1998.
- 6) 永山敏廣, 真木俊夫, 観公子, 他: 食衛誌, **2**, 97-100, 1995.
- 7) 永山敏廣, 小林麻紀, 塩田寛子, 他: 食衛誌, **36**, 383-392, 1995.
- 8) 近藤治美, 天川映子, 佐藤寛, 他: 食衛誌, **44**, 161-167, 2003.
- 9) 植村振作, 河村宏, 辻万千子, 他: 農薬毒性の辞典 改訂版, 239-244, 2002, 三省堂, 東京.
- 10) 清家伸康: Chem Times, **2**, 2-5, 2004.