調 査 資 料

輸入穀類中有機リン系農薬の残留実態と 小麦製粉工程における挙動

(昭和 63 年 10 月 7 日受理)

永山敏廣* 真木俊夫* 観 公 子*
飯田真美* 川合由華* 二島太一郎*

The Residual Circumstances of Organophosphorus Pesticides in Imported Cereals and the Behavior of Pesticide during the Manufacture of Wheat Flour

Toshihiro NAGAYAMA, Toshio MAKI, Kimiko KAN, Mami IIDA,
Yuka KAWAI and Taichiro NISHIMA

(The Tokyo Metropolitan Research Laboratory of Public Health:
3-24-1, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan)

Key words: 輸入穀類 imported cereals; 有機リン系農薬 organophosphorus pesticide; 残留農薬 pesticide residue; 小麦 wheat; トウモロコシ corn; 大豆 soy bean; 製粉 milling; 小麦粉 wheat flour

緒 言

我が国で消費される穀類は、その 67% が輸入に依存し、特に、麦類、豆類、雑穀類の輸入量は総食品輸入量の 66% を占めている¹⁾。これら輸入食品中の農薬残留については、国内産の食品と同様に食品衛生法で定められた農薬残留基準により厳しく規制されている。近年、我が国において残留基準の設定されていない農薬が、諸外国において収穫後に使用され、多量残留したまま輸入される恐れがあると報告された²⁾。しかし、輸入食品中の農薬残留実態は、ほとんど明らかにされていない^{3)~6)}。

そこで今回、輸入農産物のうち、小麦、大麦、トウモロコシなどの穀類を中心に残留基準の設定されていない有機リン系農薬を中心にその残留実態を調査し、原産国、輸入年度などによる違いなど若干の検討を加えた。また、小麦中残留農薬の製粉工程における挙動についても検討を加えたので併せて報告する。

実 験 方 法

1. 試料、試薬及び装置

1.1 試 料

1984 年 12 月から 1988 年 3 月までに横浜港及び神戸港に入荷した小麦 33 検体、大麦 4 検体、トウモロコ

シ 15 検体、大豆 13 検体及びソバ 7 検体、計 72 検体を厚生省より入手し試料とした。

1.2 試薬及び装置

- (1) 試薬: すべて市販残留農薬分析用を用いた。
- (2) 装置: ガスクロマトグラフ: (株)島津製作所製 GC-9A (検出器 FPD, FTD)

2. 調査対象有機リン系農薬

2.1 殺虫剤

EPN, クロロピリホス, クロロフェンビンホス (CVP-E, -Z), 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 (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, トリクロロホン (DEP), サリチオン, エチルチオメトン (ジスルホトン), ジクロフェンチオン (ECP), シアノホス (CYAP), クロロピリホスメチル, ホルモチオン, プロチオホス, メチダチオン (DMTP), テトラクロロビンホス (CVMP-Z), プロパホス, エチオン, イソキサチオン, チオメトン, シアノフェンホス (CYP), EPBP, ピリダフェンチオン, ホスメット (PMP), ピリミホスメチル, ジアリホール 計 33 種

2.2 殺菌剤

エディフェンホス (EDDP), IBP 計 2 種

* 東京都立衛生研究所: 東京都新宿区百人町 3-24-1

総計 35 種

3. 分析方法

昭和 48 年厚生省告示第 332, 333 号及び昭和 50 年厚生省告示第 309 号の穀類, 雑穀及び豆類の試験法に準じた。

4. 定量限界

各農薬いずれも試料中 0.01 ppm, 0.005 ppm 以上 0.01 ppm 未満は痕跡 (Tr) と表記した。

結果及び考察

1. 輸入穀類中有機リン系農薬

(1) 残留実態

有機リン系殺虫剤及び殺菌剤 35 種の農薬のうち, 検出された農薬 4 種類について, 各穀類中の残留濃度を Table 1 に示した。

小麦, 大麦など 72 検体中 53 検体 (検出率 74%; 以下同様) からマラチオン, MEP, クロルピリホスメチル及びピリミホスメチルが痕跡～3.0 ppm の範囲で検出された。

小麦は, 33 検体中 30 検体 (91%) から, マラチオン, MEP 及びクロルピリホスメチルが痕跡～3.0 ppm の範

囲で検出された。

マラチオンは, 20 検体 (61%) から 0.01～2.3 ppm (検出されたものの平均値 0.64 ppm; 以下同様), MEP は 9 検体 (27%) から 0.02～3.0 ppm (1.5 ppm) 及びクロルピリホスメチルは 8 検体から痕跡～0.40 ppm (0.07 ppm) の範囲で検出された。これら農薬を検出した小麦のうち, アメリカ産 8 検体 (24%) 中に残留したマラチオンが, 環境庁の定めた登録保留基準値 0.5 ppm を超えていた。しかし, マラチオンの FAO/WHO 勧告により設定された国際食品規格残留許容量は 8 ppm (酸化物を含む) であり⁷⁾, 今回検査した小麦中にマラチオン酸化物はほとんど検出されなかったことから, 許容量を超えるものはなかった。1.0 ppm 以上のマラチオンを残留していた小麦が 5 検体あったが, このような高濃度の残留は, 玄米中の農薬残留実態⁸⁾などから推察して, 収穫前の農薬散布による残留量としては多く, 収穫後に使用されたことも考えられる。マラチオンは 1 日摂取許容量 (ADI) 0.02 mg/kg, LD₅₀ 2,800 mg/kg (ラット, 経口) で毒・劇物に指定されていない普通物である。また, 調理加工後の残存率が 50% 未満であることから^{4), 9)}, 今回

Table 1. Content of Organophosphorus Pesticides in Cereals

Sample	Country of origin	No. of sample	No. of positive	Organophosphorus pesticides (ppm)			
				Malathion	MEP	Chlorpyrifos-methyl	Pirimiphos-methyl
Wheat	USA	16	16	0.01, 0.02, 0.34, 0.35, 0.37, 0.40, 0.42, 0.58, 0.69, 0.86, 1.4(3), 2.1, 2.3	—	Tr ¹⁾ (3 ²⁾ , 0.01, 0.03, 0.08, 0.40	—
	Canada	10	7	0.02(2), 0.04, 0.06, 0.07	0.02(2)	0.02	—
	Australia	7	7	—	1.2, 1.5, 1.6(2), 2.1, 2.7, 3.0	—	—
Barley	Australia	4	4	—	0.73, 0.97, 1.3, 2.8	0.06, 0.23	—
Corn	USA	9	6	Tr, 0.03, 0.07(2), 0.10, 0.12	—	Tr, 0.01(2)	—
	South Africa	2	2	0.50, 1.3	—	—	—
	Argentina	1	1	0.07	0.08	—	0.01
	Peru	1	0	—	—	—	—
Soy bean	Uncertain	2	2	0.10, 0.17	—	—	—
	USA	8	6	Tr, 0.01(2), 0.02(2), 0.10	Tr (2)	Tr (2)	—
	Canada	1	0	—	—	—	—
Buckwheat	China	4	2	Tr	—	Tr (2)	—
	USA	2	0	—	—	—	—
	Canada	1	0	—	—	—	—
	China	4	0	—	—	—	—
Total		72	53	Tr～2.3	Tr～3.0	Tr～0.40	0.01

¹⁾ Tr: below 0.01 ppm

²⁾ Identification sample number is described.

の検出量は喫食上特に問題はないと考えられる。

小麦にかかわる MEP 及びクロルピリホスメチルの国内基準あるいは国際許容量は設定されていないが、オーストラリア産の小麦から検出された MEP はいずれも 1.0 ppm を超えていた。MEP はオーストラリアにおいて穀類中許容量が 10 ppm と設定されており⁷⁾、今回の検出量はその 1/10～1/3 であった。MEP は ADI 0.005 mg/kg, LD₅₀ 250～500 mg/kg (ラット, 経口) でマラチオンと同じ普通物であり、調理加工後の残存率が 20～70% である^{9)～11)}ことから、マラチオンと同様、喫食上特に問題はないと考えられる。

大麦は 4 検体中 4 検体 (100%) から、MEP 及びクロルピリホスメチルが 0.06～2.8 ppm の範囲で検出された。これらはいずれもオーストラリア産であり、小麦の場合と同様、MEP の残留量が多く、1.0 ppm を超えるものも 2 検体あった。しかし、大麦は殻付きのまま検査したため、精麦によりその大部分は殻と共に除去されると考えられる。

トウモロコシは、15 検体中 11 検体 (73%) から、マラチオン、MEP、クロルピリホスメチル及びピリミホスメチルが痕跡～1.3 ppm の範囲で検出された。マラチオンは 11 検体 (73%) から痕跡～1.3 ppm (0.23 ppm) の範囲で、MEP は 1 検体 (7%) から 0.08 ppm, クロルピリホスメチルは 3 検体 (20%) から痕跡～0.01 ppm (0.01 ppm) の範囲で、ピリミホスメチルは 1 検体 (7%) から 0.01 ppm 検出された。トウモロコシにかかわる基準及び許容量は小麦と同様であるが、南アフリカ産 1 検体からマラチオン 1.3 ppm が検出され、登録保留基準値 0.5 ppm を超えていた。一方、アルゼンチン産のトウモロコ

シはマラチオン、MEP 及びピリミホスメチルの 3 種を同時に残留していた。

大豆は、13 検体中 8 検体 (62%) からマラチオン、MEP 及びクロルピリホスメチルが痕跡～0.10 ppm の範囲で検出された。マラチオンは 7 検体 (46%) から痕跡～0.10 ppm (0.02 ppm) の範囲で、MEP は 2 検体 (15%) から痕跡, クロルピリホスメチルも 2 検体 (15%) から痕跡検出された。これらの農薬のうち、マラチオン及び MEP は残留基準が設定されているが、それぞれの基準値 0.5 及び 0.2 ppm を超えるものはなかった。

大豆は、小麦及びトウモロコシなどと異なりその全粒が調理加工されることも多く、残留した農薬はそのまま食品中に移行する可能性もある。今回の検出量は比較的少ないものの、残留量を極力低く抑えることが必要であると考えられ、なお一層の監視体制の強化が望まれる。

ソバは、7 検体について検査したが、いずれからとも有機リン系農薬は検出されなかった。

(2) 原産国別による比較

アメリカ、カナダ、オーストラリア、南アフリカ、アルゼンチン、ペルー及び中国の 7 か国から輸入された検体について調査した。これら原産国のうち、検査検体数の多かったアメリカ (35 検体)、カナダ (12 検体)、オーストラリア (11 検体) 及び中国 (8 検体) の 4 か国産について、検出農薬別にその検出率と残留量を Fig. 1 に示した。

アメリカ産は、マラチオン及びクロルピリホスメチルの検出率が 77 及び 34% と比較的高かった。マラチオンの各残留量における検出率は、0.01 ppm 以下 19% (検出されたものに対する割合; 以下同様)、0.01～0.1 ppm

Fig. 1. The influence of an original country in the organophosphorus pesticides residue in wheat

n: number of sample

□: ≤0.01; ▤: ≤0.1; ▨: ≤1.0; ▩: 1.0 < (ppm)

30%, 0.1~1.0 ppm 33% 及び 1.0 ppm を超えたものの 19%と、種々の濃度で残留していた。しかし、クロルピリホスメチルは、0.01 ppm 以下のものが 75%あり、ほとんどが低レベルの残留量であった。

カナダ産は、マラチオン、MEP 及びクロルピリホスメチルがいずれも検出率 17~25%, 残留量 0.01~0.1 ppm の範囲であり、農薬の種類による差はほとんど認められなかった。

オーストラリア産は、すべての検体から MEP が検出され、残留量も 1.0 ppm を超えるものが 82%あった。クロルピリホスメチルは 18%から検出されたが、マラチオンは全く検出されず、他の原産国とは大きく異なる傾向が見られた。

中国産は、マラチオン及びクロルピリホスメチルが検出されたが、残留量はいずれも 0.01 ppm 以下と非常に少なかった。

残留農薬の種類及び検出量は、検体の種類よりも原産国による差異が大きい傾向が見られ、アメリカ産はマラチオン、オーストラリア産は MEP の検出される傾向が示唆された。

(3) 輸入年度別による比較

1984 年度から 1987 年度の 4 年間すべての検体が得られたアメリカ及びカナダ産の小麦について、輸入年度別にまとめ Table 2 に示した。

アメリカ産小麦は、マラチオン及びクロルピリホスメチルが検出されたが、マラチオンは検査を開始した

1984 年度以降ほとんどすべての小麦から、クロルピリホスメチルは 1986 年度以降の小麦から検出された。また、1984, 85 年度に輸入された小麦はいずれも 0.5 ppm 以上のマラチオンが検出され、84 年度に比較し 85 年度はより高濃度に残留していた傾向が認められた。しかし、クロルピリホスメチルの検出され始めた 1986 年度以降は 0.5 ppm 未満であり、残留量も減少する傾向が示唆された。貯蔵穀物害虫に使用されるマラチオンは、その有効性が低下しており、クロルピリホスメチル及びピリミホスメチルなどが使用されている¹¹⁾。従って、今回の検出傾向は、マラチオンとクロルピリホスメチルの混合使用により、マラチオンの使用濃度あるいは使用回数が減少したことによると考えられる。

カナダ産小麦についても、アメリカ産と同様、1986 年度に輸入されたものまではマラチオンあるいは MEP のいずれか 1 種類の農薬が検出されたが、1987 年度に輸入されたものではマラチオンとクロルピリホスメチルの同時残留が認められた。

2. 小麦粉製造工程における挙動

小麦中残留農薬のうち、最も検出率が高く比較的残留量も多かったマラチオンを残留した小麦を用いて、Scheme 1 に従い小麦粉を作製した。各製造工程ごとにサンプルを分取し、各々のマラチオン量を測定した結果を Fig. 2 に示した。

原料小麦として、マラチオンを検出しなかったものと 0.07 及び 0.20 ppm 検出した 3 種類を用い 3 者を混合

Table 2. The Variations of Organophosphorus Pesticides Residues in the Wheat with the March of the Years

The import year	USA origin			Canada origin			
	No.	Malathion (ppm)	Chlorpyriphos-methyl (ppm)	No.	Malathion (ppm)	MEP (ppm)	Chlorpyriphos-methyl (ppm)
1984	1	0.58	ND ¹⁾	1	ND	0.02	ND
	2	0.69	ND	2	ND	0.02	ND
	3	0.86	ND	3	0.02	ND	ND
	4	2.1	ND	4	0.04	ND	ND
1985	1	1.4	ND	1	ND	ND	ND
	2	1.4	ND	2	ND	ND	ND
	3	1.4	ND	3	ND	ND	ND
	4	2.3	ND				
1986	1	0.34	ND	1	0.02	ND	ND
	2	0.35	Tr ²⁾	2	0.06	ND	ND
	3	0.40	0.08				
	4	0.42	0.03				
1987	1	ND	Tr	1	0.07	ND	0.02
	2	0.01	Tr				
	3	0.02	0.01				
	4	0.37	0.40				

¹⁾ ND: not detected

²⁾ Tr: below 0.01 ppm

Scheme 1. Sampling system during the wheat flour manufacture

して小麦粉を製造した。各製造工程ごとにおけるマラチオンの残存率は、精選、調質後 92%，配合後 79%であり、挽砕後の小麦粉（4 種類）には合わせて 13%，ふすま中には 51%が残存していた。また、1 等粉から末粉までの各小麦粉中の残存率はそれぞれ 0.9%，3.8%，3.4%及び 4.5%であった。小麦中に残留した MEP 及びピリミホスメチルは、それぞれ 92 及び 78%がふすま及びぬかと共に除去されると言われており¹³⁾、また、マラチオンはテストミルによる分画で 85%がふすま中に存在していたと報告されている⁴⁾。今回のマラチオンの挙動も除去率 87%であり、これらの報告とよく一致していた。また、1 等粉に比較し末粉の残存率が高かったが、これは残留濃度の高いふすまなどの混入割合が異なることによる¹⁴⁾と考えられる。

まとめ

1. 輸入穀類中有機リン系農薬

(1) 残留実態

小麦、大麦、トウモロコシ、大豆及びソバなど 72 検体について、有機リン系農薬 35 種の残留実態を調査した。

小麦は 33 検体中 30 検体（91%）からマラチオンが 0.01～2.3 ppm、MEP が 0.02～3.0 ppm 及びクロルピリホスメチルが痕跡～0.40 ppm 検出された。

大麦は 4 検体中 4 検体（100%）から MEP が 0.73～2.8 ppm、クロルピリホスメチルが 0.06～0.23 ppm 検出された。

トウモロコシは 15 検体中 11 検体（73%）からマラチオンが痕跡～1.3 ppm、MEP が 0.08 ppm、クロルピリホスメチルが痕跡～0.01 ppm、ピリミホスメチルが 0.01 ppm 検出された。

大豆は 13 検体中 8 検体（62%）からマラチオンが痕跡～0.10 ppm、MEP が痕跡、クロルピリホスメチルが痕跡検出された。

ソバは 7 検体調査したが、いずれの農薬も検出されなかった。

Fig. 2. Behavior of malathion in wheat on manufacturing process of wheat flour
In wheat 1, malathion is not detected.

〇: wheat 2; ◻: wheat 3;
 〇: mix wheat; ◻: first flour;
 〇: second flour; ◻: third flour;
 〇: fourth flour; ◻: bran

(2) 原産国別による比較

残留農薬の種類及び検出量は、原産国により差異が認められ、アメリカ産はマラチオンが、オーストラリア産は MEP が多数の検体から比較的多量に検出される傾向が見られた。一方、カナダ産及び中国産は検出率も低く、検出量も少ない傾向が見られた。

(3) 輸入年度別による比較

1986 年度以降、マラチオンの残留量減少と共にクロルピリホスメチルが同時に残留している傾向が認められ、農薬の混合使用が示唆された。

2. 小麦粉製造工程における挙動

マラチオンについて検討したところ、小麦中残存量は各製造工程中に徐々に減少し、87%がふすまなどとして除去された。小麦粉への移行率は 0.9～4.5%であった。

本研究の一部は、厚生省試験検査費による。

文 献

- 1) 伊藤善志男: 生活衛生 30, 2～14 (1986).
- 2) 日本子孫基金 [準]: “収獲に使用される農薬 ポストハーベストに関する研究” (1978), 全国農業協同組合中央会.
- 3) 斉藤 勲, 岡 尚男, 高橋弘明, 宇野圭一: 愛知衛研所報. 32, 55～61 (1982).
- 4) 河村葉子, 武田明治, 内山 充, 堺 敬一, 石川英樹: 食衛誌. 21, 70～74 (1980).
- 5) 小西良昌, 吉田精作: 栄食誌. 40, 375～380 (1987).
- 6) 永山敏廣, 田村行弘, 真木俊夫, 観 公子, 直井家壽太: 東京衛研年報. 34, 165～170 (1983).
- 7) 小島康平, 藤井正美: “世界の食品中の残留農薬許容量” 厚生省食品化学レポートシリーズ No. 18 (1982), 厚生省環境衛生局食品化学課.
- 8) 真木俊夫, 飯田真美, 観 公子, 永山敏廣, 川合由華, 二島太一郎: 東京衛研年報. 39, 139～143 (1988).
- 9) Takimoto, Y., Oshima, M., Miyamoto, J.: J. Pesticide Sci. 3, 277～290 (1978).
- 10) Ishikura, S., Onodera, S., Sumiyashiki, S., Kasahara, T., Nakayama, M., Watanabe, S.: J. Food Hyg. Soc. Japan 25, 203～208 (1984).

-
- 11) 永山敏廣, 真木俊夫, 舘 公子, 飯田真美, 二島太一郎:
“第 11 回農薬残留分析研究会資料” p. 41~46 (1987).
 - 12) 厚生省生活衛生局食品化学課: 食品衛生研究. **35**, 52
(1985).
 - 13) 厚生省生活衛生局食品化学課: 同上. **36**, 84 (1986).
 - 14) 清水弘熙, 須賀 宏ら編: “再改定版 小麦粉—その原料
と加工品—” p. 522~523 (1981), 日本麦類研究会.