

報 文

外国で販売されている米に残留する有機リン系農薬の調査

Residues of Organophosphorous Pesticides in Rice of Foreign Countries.

柏倉 桐子*・花井 義道*・加藤 龍夫*

Kiriko KASHIWAKURA*, Yoshimichi HANAI*
and Tatsuo KATOU*

Synopsis

Organophosphorous pesticides in 93 kinds of rice which were sold at America, Australia, and Canada from September to October in 1993 were determined and identified by GC/MS-SIM. These kinds of pesticides were malathion, fenitrothion, chlorpyrifos-methyl, pirimiphos-methyl, and chlorpyrifos.

Malathion, chlorpyrifos-methyl, and chlorpyrifos were found in 19 American samples. Residues of 3 samples were beyond FAO/WHO tolerances for rice. Chlorpyrifos is determined "not detected" by EPA.

Malathion, pirimiphos-methyl, and chlorpyrifos were found in 2 Australian samples. However these samples were imported from Pakistan and Thailand.

Canadian samples were "not detected".

1. 緒 言

近年、消費者の間では食品の安全性を求める声が高まっている。その中でも特に関心を集めているのは残留量の多いポストハーベスト農薬である。

一方、平成5年における米の作柄は、作況指数74の大凶作となり、1984年以來の緊急措置として、タイやアメリカから加工用および主食用の米が輸入されることとなった。

この様な緊急輸入による外国米に対し、多くの消費者が安全性についての疑問を感じているが、外国米に関する残留農薬のデータはまだ少ない。^{1) 2)}

そこで、本実験では諸外国で市販されている米について、現在ポストハーベスト農薬として国内外で広く使用されている農薬の残留調査を行った。調査の対象とした農薬は、マラチオン、フェントロチオン、クロル

ピリホスメチル、ピリミホスメチル、クロルピリホスの有機リン系農薬5種。米は、今回の緊急輸入の際に輸出国となる可能性が高く、主食用にされると思われる中粒米を生産しているアメリカおよびオーストラリア、そして、国内で消費する米のすべてを輸入で賄っているカナダにおいて一般に販売されていたものである。

2. 実 験

GC/MS-SIM法を用いて、マラチオン、フェントロチオン、クロルピリホスメチル、ピリミホスメチル、クロルピリホスの5農薬について測定を行った。

2.1.1 試 料

本実験の試料として入手した米は、1993年の9月下旬から10月上旬にかけて、アメリカ、カナダ、オーストラリアの3カ国8都市のスーパーにおいて、一般に販売されていたものである。

2.1.2 試 薬

アセトンは純正化学株式会社製の試薬特級を、農薬の標準品には以下のものを用いた。

マラチオン：武田薬品株式会社製50%乳剤

フェントロチオン：三共株式会社製50%乳剤

* 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境基礎工学研究室

Department of Environmental Engineering Science,
Institute of Environmental Science and Technology,
Yokohama National University, Tokiwadai, Hodogaya,
Yokohama, 240.

(1993年10月30日受領)

クロルピリホスメチル：日産化学工業株式会社製 25%
乳剤

ピリミホスメチル：Riedel-de-Haen社製 純品

クロルピリホス：Riedel-de-Haen社製 純品

2.1.3 器具および装置

ガスクロマトグラフ (GC) は Hewlett Packard 社製 5890 を、質量分析計 (MS) は日本電子社製の JEOL JMS-DX303HF を用いた。これらの操作条件は以下の通りである。

・GC条件

カラム：DB-1 (1.5 μ m \times 30m) 100% methyl polysiloxane

注入口温度：210 $^{\circ}$ C

カラム温度：140 $^{\circ}$ C (0.5min) - 20 $^{\circ}$ C/min - 220 $^{\circ}$ C (1.0min)

キャリアーガス：He (15ml/min)

・MS条件

イオン化電圧：70V

フィラメント電流：300 μ A

セパレータ温度：220 $^{\circ}$ C

設定質量数：マラチオン 158

フェニトロチオン 260

クロルピリホスメチル 288

ピリミホスメチル 290

クロルピリホス 316

2.1.4 分析方法

米試料 5 g を蓋付き試験管に秤り取り、これにアセトン 5 ml を加えて 24 時間浸透させた溶液を試験液とした。

3. 結果および考察

93 検体中 21 検体 (検出率 23%, 以下同様) から、フェニトロチオンを除いた 4 農薬、マラチオン、クロルピリホスメチル、ピリミホスメチル、クロルピリホスの 4 農薬が検出された。

3.1 アメリカ

オーランド、メンフィス、ニューオーリンズ、ロサンゼルス、ポートランド、シアトルの 6 都市で購入された 60 検体中、19 検体 (32%) からマラチオン (6.7%), クロルピリホスメチル (3.3%), ピリミホスメチル (1.7%), クロルピリホス (23%) の 4 農薬がそれぞれ検出された (表 1)。

購入地別に見ると、4 農薬が検出されたのはニューオーリンズだけであり、オーランド、メンフィス、ロサンゼルスの 3 都市ではクロルピリホスのみが検出され

た。また、ポートランド、シアトルで購入された検体からは、いずれの農薬も検出されなかった。No.43 から検出されたピリミホスメチルは、検体がイタリアから輸入されたものであり、他の検体からはピリミホスメチルが検出されていないことから、原産国で使用されたものであると思われる。

アメリカにおける食品中の残留農薬は、連邦食品薬品化粧品法 (FFDCA) で規制されている。³⁾⁴⁾ この基準値は EPA が定め、食品医薬品局 (FDA) によって執行される。1991 年現在で、今回検出された農薬の残留基準値は表 4 の通りである。このうち、クロルピリホスとピリミホスメチルは検出されてはならないとされており、その後現在にいたるまで変更はなされていない。さらに、FAO/WHO の定める国際残留基準 (表 4) では、No.30, 47, 48 の 3 検体がクロルピリホスの基準値 0.10ppm を越えていた。

3.2 オーストラリア

メルボルンで購入された 25 検体中 2 検体 (8%) から、マラチオン (4%), ピリミホスメチル (8%), クロルピリホス (4%) の 3 農薬が検出された (表 2)。検出された 2 検体は、いずれもパキスタン産およびパキスタン産とタイ産との混合で、そのうち、パキスタン産のものからは 3 農薬が同時に検出されている。また、オーストラリアで生産された検体からは、本実験で測定を行った農薬は検出されなかった。

オーストラリアでは、国家健康医学協議会 (National Health and Medical Research Council) によって農産物に対する農薬の最大残留基準 (MRLS) が定められている。この基準は勧告ではあるが、各州の規制に取り込まれることによって法的拘束力を発揮する。³⁾ 本実験で検出された残留値の中で、MRLS および FAO/WHO の残留基準値を超えるものはなかった。

3.3 カナダ

バンクーバーで購入された 8 検体について測定を行ったが、いずれの農薬も検出されなかった (表 3)。

4. まとめ

アメリカで購入した米 60 検体中、19 検体 (32%) から、マラチオン (6.7%), クロルピリホスメチル (3.3%), ピリミホスメチル (1.7%), クロルピリホス (23%) が検出された。

このうち、クロルピリホスとピリミホスメチルについてはアメリカの残留基準において検出されてはならないとされている農薬である。また、クロルピリホス

表1 アメリカで販売されていた米の農薬残留濃度 (ppm)

No	ブランド (種類)	購入地	原産国	形状	検出農薬	濃度	備考
01	MARTHA WHITE YELLOW RICE DINNER	オランダ	アメリカ	長粒白米	クロルピリホス	0.01	
02	Food Club Enriched Rice	"	"	"	ND	ND	
03	BLUE RIBBON RICE	"	"	"	ND	ND	
04	Mahatma	"	"	"	ND	ND	
05	DIXIE LILY LONG GRAIN RICE	"	"	"	ND	ND	
06	NATURE'S BEST LONG GRAIN RICE	"	"	"	ND	ND	
07	Mahatma RED BEANS & RICE	"	"	"	ND	ND	
08	Mahatma YELLOW RICE	"	"	"	ND	ND	
09	Vigo YELLOW RICE	"	"	"	ND	ND	
10	Minute White Rice	"	"	"	ND	ND	Precooked
11	Minute INSTANT BROWN RICE	"	"	"	ND	ND	Precooked
12	HYDE PARK	メンフィス	"	"	ND	ND	
13	Food Club Enriched Rice	"	"	"	クロルピリホス	0.05	
14	MARTHA WHITE	"	"	"	クロルピリホス	0.01	
15	RICELAND	"	"	"	ND	ND	
16	Mahatma	"	"	"	ND	ND	
17	Mahatma	"	"	"	クロルピリホス	0.01	
18	CLASSIC GRAINS	"	"	"	ND	ND	Parboiled
19	Mahatma YELLOW & RICE	"	"	"	ND	ND	
20	Mahatma Chicken & RICE	"	"	"	ND	ND	
21	YELLOW RICE	"	"	"	ND	ND	
22	R. M QUIGG'S	"	"	"	ND	ND	
23	Success Rice	"	"	"	ND	ND	Precooked
24	米王牌紅米	"	"	長粒紅米	クロルピリホス	0.01	
25	RICELAND	"	"	中粒白米	クロルピリホス	0.03	
26	国宝ローズ	"	"	"	クロルピリホス	0.03	
27	田牧米	"	"	"	ND	ND	
28	大豊	"	"	中粒玄米	ND	ND	
29	SHO-CHIKU-BAI	"	"	中粒餅米	ND	ND	
30	Le Riz POPCORN RICE	ニューオリンズ	"	長粒白米	マラチオン	0.01	
					クロルピリホス	0.23	
31	Popcorn Rice	"	"	"	マラチオン	0.02	
32	BASMATI	"	不明	"	ND	ND	Imported
33	ELLIS STANSEL'S RICE	"	アメリカ	"	マラチオン	0.02	
34	Big Daddy's RICE	"	"	"	クロルピリホスメチル	0.02	
35	Mahatma	"	"	"	ND	ND	
36	CARMEN	"	"	"	ND	ND	
37	Long Grain Enriched Rice	"	"	"	ND	ND	
38	Long Grain Parboiled Rice	"	"	"	ND	ND	Parboiled
39	Uncle Ben's converted Rice	"	"	"	ND	ND	Parboiled
40	Mahatma BROWN RICE	"	"	長粒玄米	ND	ND	
41	KONRIKO BROWN RICE	"	"	"	ND	ND	
42	KONRIKO WILD PECAN RICE	"	"	"	ND	ND	
43	RISO Superfino Arborio	"	イタリア	中粒白米	ピリメチル	0.06	
44	Water Maid	"	アメリカ	"	ND	ND	
45	Medium Grain Enriched Rice	"	"	"	マラチオン	0.01	
					クロルピリホスメチル	0.03	
46	ARROZ BORINCANO	ロサンゼルス	"	長粒白米	クロルピリホス	0.03	
47	LONG GRAIN RICE	"	"	"	クロルピリホス	0.11	
48	Mahatma	"	"	"	クロルピリホス	0.33	
49	CALIFORNIA WHITE	"	"	"	ND	ND	
50	CALIFORNIA BROWN	"	"	長粒玄米	ND	ND	
51	BLUE ROSE TYPE RICE	"	"	中粒白米	クロルピリホス	0.09	
52	国宝ローズ	"	"	"	ND	ND	
53	錦	"	"	"	クロルピリホス	0.02	
54	SJ PREMIUM SWEET RICE	"	"	中粒餅米	クロルピリホス	0.01	
55	Scotch Buy RICE	ポートランド	"	長粒白米	ND	ND	
56	TOWN HOUSE LONG GRAIN RICE	"	"	"	ND	ND	
57	TOWN HOUSE LONG GRAIN RICE	"	"	"	ND	ND	
58	HOMAI	"	"	中粒白米	ND	ND	
59	孔雀 JASMINE RICE	シアトル	タイ	長粒白米	ND	ND	
60	NIKO NIKO CALROSE RICE	"	アメリカ	中粒白米	ND	ND	Seattle wash

検出限界 : 0.01ppm

不検出 : ND

表2 オーストラリアで販売されていた米の農薬残留濃度 (ppm)

No.	ブランド (種類)	購入地	原産国	形状	検出農薬	濃度	備考
01	Mahatma	メルボルン	オーストラリア	長粒白米	ND	ND	
02	PREMIER LONG GRAIN RICE	"	"	"	ND	ND	
03	Sunlong FRAGRANT RICE	"	"	"	ND	ND	
04	Sunlong	"	"	"	ND	ND	
05	HOME BRAND LONG GRAIN RICE	"	"	"	ND	ND	
06	Sunwhite	"	"	"	ND	ND	
07	Sungold	"	"	"	ND	ND	
08	FRAGRANT JASMINE	"	インド	"	ND	ND	
09	Mahatma BASMATI	"	パキスタン	"	マラチオン	0.03	
					クロルピリホス	0.02	
					ピリミホスメチル	0.01	
10	PAKISTAN BASMATI	"	パキスタン	"	ND	ND	
11	Genuine BASMATI RICE	"	"	"	ND	ND	
12	5 STAR GOLDEN DRAGON	"	タイ	"	ND	ND	
13	KUMARNTHONC Jasmine Rice	"	"	"	ND	ND	
14	Mahatma PREMIUM Aromatic Blend	"	タイ・パキスタン	"	ピリミホスメチル	0.01	二国混合
15	Mahatma PREMIUM Fragrant Jasmine	"	不明	"	ND	ND	Imported
16	Mahatma	"	オーストラリア	長粒玄米	ND	ND	
17	Sunbrown Quick	"	"	"	ND	ND	
18	Sunlong ORGANIC BROWN RICE	"	"	"	ND	ND	
19	DRIED FOOD TOP GRADE QUALITY	"	不明	"	ND	ND	Imported
20	WHITE GLUTINOUS RICE	"	タイ	長粒糯米	ND	ND	
21	ROSE BRAND EXTRA SUPER QUALITY	"	"	"	ND	ND	
22	Golden Phoenix	"	"	"	ND	ND	
23	Sunwhite	"	オーストラリア	中粒白米	ND	ND	
24	UNPOLISHED RICE	"	"	中粒玄米	ND	ND	
25	Sunbrown	"	"	"	ND	ND	

検出限界: 0.01ppm

不検出: ND

表3 カナダで販売されていた米

No.	ブランド (種類)	購入地	原産国	形状	備考
01	Pacific Gateway RICE	バンクーバー	アメリカ	長粒白米	
02	UNCLE TOM'S LONG GRAIN RICE	"	不明	"	Imported
03	RIZ JASMIN RICE	"	タイ	"	
04	泰国香米	"	"	"	
05	BASMATI RICE	"	インド	"	
06	正宗澳州	"	オーストラリア	"	
07	国宝ローズ	"	アメリカ	中粒白米	
08	田牧米	"	"	"	

表4 米に対する有機リン系農薬の残留基準値 (ppm)

種類	FAO/WHO	アメリカ	オーストラリア
マラチオン	8 (穀類)	8	—*1
クロルピリホスメチル	0.1 (玄米)	6	ND*2
ピリミホスメチル	1 (白米)	ND	1 (白米)
	2 (玄米)		2 (玄米)
クロルピリホス	0.1 (玄米)	ND	ND

*1 登録基準無し

*2 検出してはならない

が検出された14検体中3検体はFAO/WHOが定めている国際残留基準値0.10ppmを超えていた。

オーストラリアで購入された米25検体中2検体(8%)からマラチオン(4%), ピリミホスメチル(8%), クロルピリホス(4%)が検出された。農薬が検出された2検体は、どちらも外国から輸入されたものであった。

カナダで購入した米8検体からは、測定の対象とした農薬は検出されなかった。

5. 謝 辞

本実験に当り、多くの資料と検体を提供していただ

きました日本子孫基金に謝意を表します。

6. 参考文献

- 1) 小若順一: "世界の米の安全性は - 輸出国の米事情 -" (1991) 日本子孫基金
- 2) 花井義道, 井口由紀: "輸入農産物の残留農薬の調査". 16, 29~35 (1989)
- 3) 東京都生活文化局消費者部: "収穫後使用の農薬に関する調査" (1990) 東京都生活文化局消費者部
- 4) 日本子孫基金: "変わる発ガン性農薬規制 - アメリカ環境保護庁の告示をめぐって - (1989) 日本子孫基金