

研いだ米及び炊飯した米における 有機リン系殺虫剤の消長

Change of Organophosphorus Insecticide Residues in Rice During Washing and Boiling

柏倉 桐子*・花井 義道*・加藤 龍夫*

Kiriko KASHIWAKURA*, Yoshimichi HANAI*, Tatsuo KATOU*

Synopsis

Change of organophosphorus insecticide residues were investigated in rice in the process of washing and boiling. The insecticides tested were malathion, pyrimiphos - methyl, chlorpyrifos, and chlorpyrifos - methyl. The rice containing the insecticides was washed from 1 to 4 times or boiling after the washing and the insecticides were determined in each processing step. The remaining malathion, pyrimiphos - methyl, chlorpyrifos, and chlorpyrifos - methyl ratios in the rice washed four times were 16.6 %, 29.6%, 32.9%, 28.1%, respectively and those in boiled rice were 11.0%, 30.4%, 25.7 %, 21.9%, respectively.

1. 緒 言

最近まで、わが国は食糧管理法の下で米の自給率 100 %を保っていた。しかし、1993年が作況指数74の大凶作であったため、米国、オーストラリア、タイ、中国などから多くの米が緊急輸入されることになった。

わが国は多くの食品を諸外国から輸入し、それらの農産物からは収穫後使用と見られる農薬が数多く検出されている^{1), 2)}。このような状況から、穀類である小麦やソバについての残留実態や消長実験がいくつか報告されている^{3), 4)}が、日本人の主食となる米に関するものは極めて少ない^{5), 6)}。

そこで、本実験では有機リン系農薬であるマラチオン、ピリミホスメチル、クロルピリホス、クロルピリホスメチルの4種について、研ぎ及び炊飯の過程にお

ける消長についての検討を行った。これらの農薬は、これまでに外国で一般に販売されている米から検出されたことがあり^{7), 8), 9)}、輸入の際の検査項目にも加えられている。食品残留農薬基準値は玄米に対し、マラチオン0.1ppm、クロルピリホス0.1ppmであるが、ピリミホスメチル、クロルピリホスメチルについては未設定である。

2. 実験方法

2.1 試 料

夏季に除草剤を1回散布して栽培した白米を入手し、4種の農薬を含まないことを確認してから実験に用いた。

2.2 農薬標準品

実験に用いた農薬標準品は以下の通りである。

マラチオン：和光純正工業（株）製

ピリミホスメチル：Riedel - de Haen 社製

クロルピリホス：Riedel - de Haen 社製

クロルピリホスメチル：和光純正工業（株）製

2.3 噴霧用農薬

* 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. Togiwadai,
Hodogaya, Yokohama, 240.

(1995年10月30日受領)

次のような、一般に販売されている製品を用いた。
 マラチオン：50%乳剤（武田薬品工業㈱）
 ピリミホスメチル：45%乳剤（武田薬品工業㈱）
 クロルピリホス：1%油剤（神東塗料）
 クロルピリホスメチル：25%乳剤（日産化学工業㈱）

2.4 試薬, 装置, 器具

アセトン：純正化学（株）製特級試薬
 振とう機：ヤマト科学（株）SHAKER SA-31 型
 GC：Hewlett Packard 5890 型
 MS：日本電子（株）DX 303 HF 型
 霧吹き：園芸用，ポリプロピレン製
 フライ返し：調理用，ステンレス製
 しゃもじ：炊飯用，ポリプロピレン製

2.5 農薬適用方法

霧吹きに蒸溜水 200ml を取り，マラチオン乳剤 26 μ l，ピリミホスメチル乳剤 40 μ l，クロルピリホス油剤 1.8ml，クロルピリホスメチル乳剤 72 μ l を添加する。バットに入れた米 6 kg に，上記のように調整した溶液を噴霧しながら，農薬が均等に付着するようにフライ返しでかき混ぜ，常温で一晩放置して乾燥させた。

2.6 研ぎ及び炊飯

2.6.1 研ぎ

米 160 g を分液漏斗に入れ，蒸溜水 300ml を加えた。これを振とう機で 10 秒間振とうさせた後，研ぎ汁を除いた。

2.6.2 炊飯

研いだ白米を電気釜に移し，蒸溜水 260ml を加えて 30 分間吸水させたものを炊飯した。

2.7 分析用試料の調整方法

研いだ米は，乾いた濾紙上に分取して広げ，30分間乾燥させた。乾燥後，5 g を秤量してバイアルビンに取り，アセトン 5 ml を加え，蓋をして密閉した。これを 12 時間以上放置し，アセトンを米に浸透させたものを試料溶液とした。

炊飯した米については，しゃもじでよく混ぜてから 1 時間放冷し，5 g を秤量して研いだ米と同様に処理した。

2.8 GC/MS 条件

カラム：DB-1 0.53mm i. d. \times 30m
 1.5 μ m film thickness
 カラム温度：140°C (0.5min) - (20°C/min)
 -220°C (1 min)

注入口温度：210°C

キャリアーガス：He (15ml/min)

注入方法：スプリットレス

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°C

設定質量数：158 (マラチオン)

290 (ピリミホスメチル)

316 (クロルピリホス)

288 (クロルピリホスメチル)

3. 結果と考察

3.1 添加回収率

4 種の農薬は，2.8 に示した質量数で妨害なく測定することができた。添加回収実験は，研いでいない米，4 回研いだ米，4 回研いでから炊飯した米について行った。ただし，炊飯した米は水分を吸収しているため，抽出の際にその水分がアセトンに溶け込むので，炊飯後の米の水分は全てアセトンに溶け込んだものと仮定し，測定値を補正して，これを検出値とした。また，測定値は 1 回の炊飯につき無作為に 5 検体を採取し，平均値を求めたものである。

それぞれの回収率は，90.7~103.6% であった (Table 1)。また，検出限界値はいずれも 0.001 ppm である。

3.2 農薬付着量

農薬を噴霧し，乾燥させた白米への農薬付着量の測定結果を Table 2 に示した。測定を 5 検体について行った結果，農薬がほぼ均一に付着していることが確認できた。

3.3 研ぎによる消長

研ぎの回数は 1~4 回で，それぞれについて 5 試料を調製して測定した。それらの結果と，農薬付着量を 100 とした残存率を Table 3 に示した。

ピリミホスメチル，クロルピリホス，クロルピリホスメチルの 3 種は，1 回目の研ぎで残存率 47~51% と大きく減少したが，2 回目以降からは徐々に減り，4 回目では 28~33% になった。マラチオンの減少傾向は他の 3 種とよく似ているが，他に比べて減少量が大きく，1 回目の残存率が 35%，4 回目には 17% まで減少した。

4 種の水への溶解度は，マラチオン 145ppm (室温)，ピリミホスメチル 5 ppm (30°C)，クロルピリホス 2 ppm (35°C)，クロルピリホスメチル 4 ppm (24°C) で¹⁰⁾，今回の実験結果はこれとよく一致していた。

3.4 炊飯後の消長

0~4 回研いだ米を 2.6.2 の方法で炊飯し，それぞれ 3 試料について測定をおこなった。その検出値と，

検出値を炊飯前の生米の状態に換算した値を Table 4 に示した。

また、研いだ米と、換算値を用いた炊飯後の米の残存率の変化を、各農薬ごとに Fig 1 ~ 4 に示した。

Table 1. Recovery of insecticide in rice

Insecticide	Added(ppm)	Recovery(%) \pm S D(ppm) (n = 3)		
		Rice	Washed Rice*	Boiled Rice*
Malathion	1.30	97.2 \pm 0.034	96.7 \pm 0.029	99.0 \pm 0.005
Pyrimiphos-methyl	1.22	99.2 \pm 0.021	96.7 \pm 0.059	103.6 \pm 0.021
Chlorpyrifos	1.51	96.0 \pm 0.040	90.7 \pm 0.025	98.7 \pm 0.029
Chlorpyrifos-methyl	1.20	97.5 \pm 0.036	90.8 \pm 0.054	90.8 \pm 0.066

*Rice was washed 4 times with distilled water.

Table 2. Levels of insecticide concentration after application to rice (n = 5)

Insecticide	Concentration(ppm) \pm S D(ppm)
Malathion	2.9 \pm 0.2
Pyrimiphos-methyl	2.4 \pm 0.05
Chlorpyrifos	1.4 \pm 0.08
Chlorpyrifos-methyl	2.1 \pm 0.03

Table 3. Change in insecticide residues by washing (ppm)

Washing time	Malathion		Pirimiphos-methyl		Chlorpyrifos		Chlorpyrifos-methyl	
	ppm	%*	ppm	%	ppm	%	ppm	%
1	1.0	35	1.2	50	0.72	51	0.98	47
2	0.79	27	0.91	37	0.55	39	0.75	36
3	0.63	22	0.83	34	0.52	37	0.68	32
4	0.48	17	0.71	29	0.46	33	0.59	28

*Percentage of pestocode remainder.

Table 4. Change in insecticide residues by boiling (ppm)

Washing time	Malathion		Pirimiphos-methyl		Chlorpyrifos		Chlorpyrifos-methyl	
	Detected	Converted	Detected	Converted	Detected	Converted	Detected	Converted
0	0.74	1.8	0.86	2.0	0.34	0.77	0.63	1.4
1	0.27	0.59	0.50	1.1	0.25	0.50	0.32	0.71
2	0.16	0.39	0.40	0.89	0.18	0.40	0.26	0.60
3	0.14	0.32	0.36	0.82	0.16	0.38	0.23	0.52
4	0.14	0.32	0.32	0.73	0.16	0.36	0.20	0.46

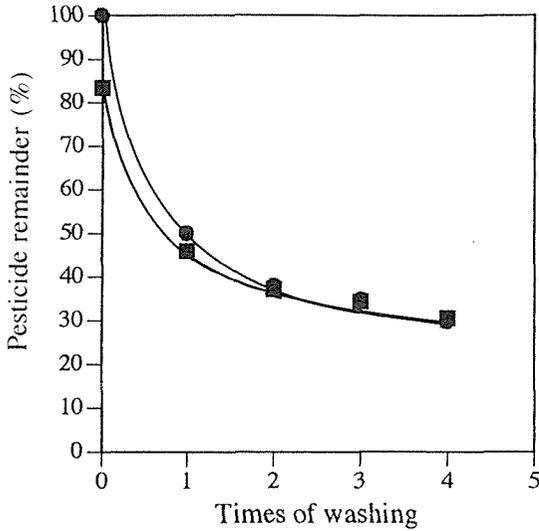


Fig. 1 Effect of washing (●) or washing and boiling (■) on pylimphos - methyl residue in rice

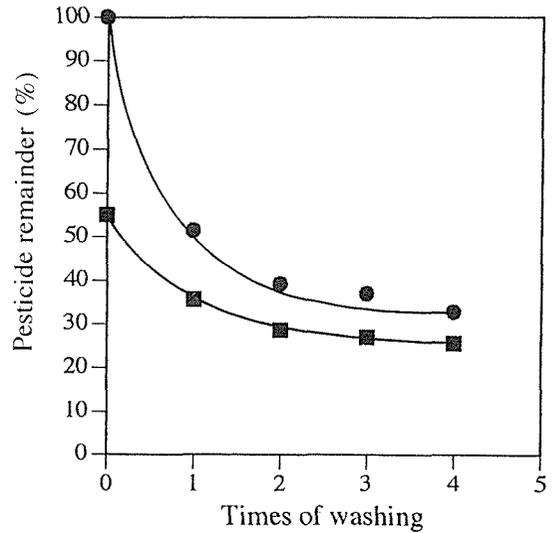


Fig. 2 Effect of washing (●) or washing and boiling (■) on chlorpyrifos residue in rice

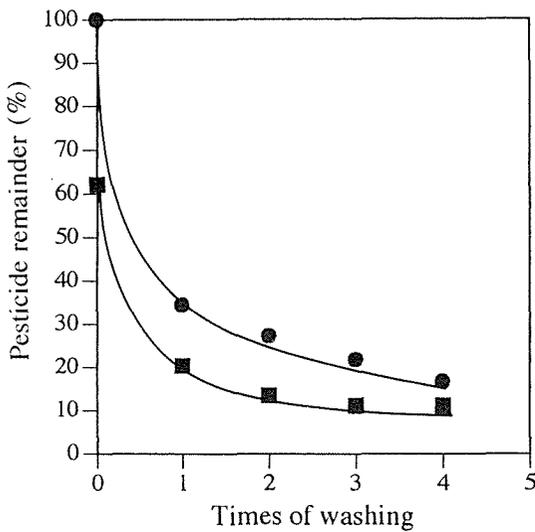


Fig. 3 Effect of washing (●) or washing and boiling (■) on malation residue in rice

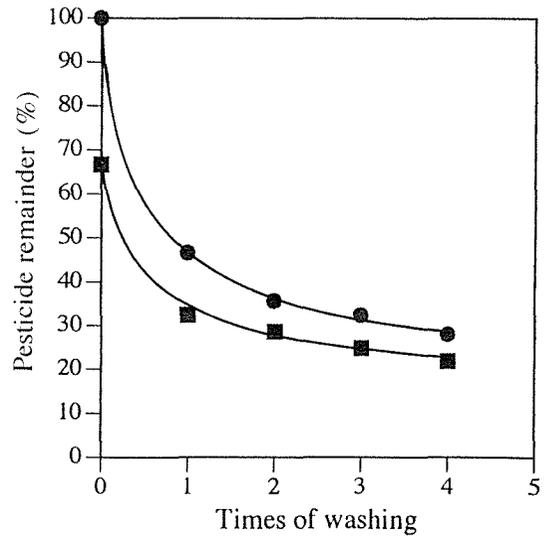


Fig. 4 Effect of washing (●) or washing and boiling (■) on chlorpyrifos - methyl residue in rice

4種の農薬に共通する傾向は、研ぐ回数が多くなるほど炊飯による減少率が低下する点である。このことから、米の内部に浸透した農薬は米成分に吸着し、分解あるいは蒸発しにくくなるのではないと思われる。特に、ピリミホスメチルは他の3種に比べて蒸気圧が高いにもかかわらず、その傾向が顕著にみられた。

4回研いだ米の残存率は、マラチオン11%、クロピ

リホスメチル22%、クロルピリホス26%、ピリミホスメチル30%の順であった。研いでもなお残留する農薬は消失しにくく、附着させた農薬をすべて取り除くことはできなかった。

3.5 放置後の消長

実験に用いて残った米を、二重にしたポリエチレン製の黒いごみ袋にいれ、口を縛って実験室内に放置し

た。11カ月後にこれを取り出し、3.2と同様に5検体について測定を行った (Table 5)。

これらの残存率は、マラチオンおよびクロルピリホスメチルが29%、ピリミホスメチル、クロルピリホス

がそれぞれ58, 57%で、農薬が付着してから約一年が経過しても残留し続けていた。

また、本実験を行った平成6年は、記録的な猛暑の夏であった。

Table 5. Levels of insecticide concentration after one year rice (n=5)

Insecticide	Concentration(ppm) ± S D(ppm)
Malathion	0.83 ± 0.06
Pyrimiphos-methyl	1.4 ± 0.04
Chlorpyrifos	0.80 ± 0.02
Chlorpyrifos-methyl	0.61 ± 0.03

4. 参考文献

- 1) 永山敏廣, 真木俊夫, 観 公子, 飯田真実, 河合由華, 二島太一郎: 食衛誌. 30, 438~443 (1989).
- 2) Yasujide Tonogai, Yukari Tsumura, Yumiko Nakamura, Yoshio Ito, Yoshinori Watanabe and Yukihiro Shiomi: Eisei Shikenjo Hokoku 109. 140~143 (1991).
- 3) 堀 義宏, 長南隆夫, 佐藤正幸, 岡田迪徳: 食衛誌. 33, 144~149 (1992).
- 4) 津村ゆかり, 長谷川 新, 関口幸弘, 中村優美子, 外海康秀, 伊藤誉志男: 同上. 35, 1~7 (1994).
- 5) 薬師寺 積, 小西良昌, 田口修三, 西宗高弘, 田中涼一: 同上. 32, 78~85 (1991).
- 6) 吉田精作: 同上. 34, 546~547 (1993).
- 7) 花井義道, 井口由紀: 横浜国立大学環境科学研究センター紀要. 16, 29~35 (1989).
- 8) 小若順一, 三宅征子: 生活衛生. 36, 3~10 (1992).
- 9) 柏倉桐子, 花井義道, 加藤龍夫: 横浜国立大学環境科学研究センター紀要. 20, 7~11 (1994).
- 10) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二: “最新農業データブック” p.225, 300, 79, 80 (1989) ソフトサイエンス社.