

輸入米中の残留農薬について

西岡 千鶴・三好 益美・毛利 孝明・黒田 弘之

Determination of Residual Pesticides in Import Rices

Chizuru NISHIOKA, Masumi MRYOSHI, Takaaki MÔRI and Hiroyuki KURODA

I 緒 言

輸入食品における残留農薬については多くの報告があり、特に小麦やその製品に関するものは多いが、米に関するものは少なかった。平成6年度米の緊急輸入に伴い残留農薬が話題となり、全国的に大きな問題となった。国内においても輸入米の検査は実施しているが、その再確認という形で、輸入米の安全性に対する県民の不安解消を図ることを目的とし、香川県で平成6年4月～7月にかけて流通段階での残留農薬等の検査を実施したので報告する。

II 方 法

1. 試 料

平成6年4月～7月にかけ、県内米穀卸売業者より収去したタイ産米5検体、中国産米5検体、アメリカ産米5検体、オーストラリア産米2検体計17検体を試料とした。

2. 試 薬

各農薬標準品は市販のものを用い、標準液の調製はn-ヘキサン、アセトンを用いた。カドミウムは0.5N塩酸で調製、アフラトキシンはベンゼン：アセトニトリル混液（98：2）で調製した。各種有機溶媒は和光純薬工業(株)残留農薬試験用、フロリジルPRは和光純薬工業(株)を130°一夜活性化して用いた。又、金属の分析、アフラトキシンの分析はそれぞれ和光純薬工業(株)製有害金属分析用、高速液体クロマトグラフ用を用いた。その他のものについては和光純薬工業(株)製特級を用いた。

3. 分析方法

残留農薬については佐々木らによる系統別前処理法¹⁾、及び公定法²⁾により実施した。分析方法のフローチャートを図1～6に示した。アフラトキシンの分析法は食品衛生検査指針に基づいて実施した。フローチャートを図7に示した。カドミウムの分析法は硫酸、過塩素酸分解後、フレイムレス原子吸光により実施した。フ

ローチャートを図8に示した。

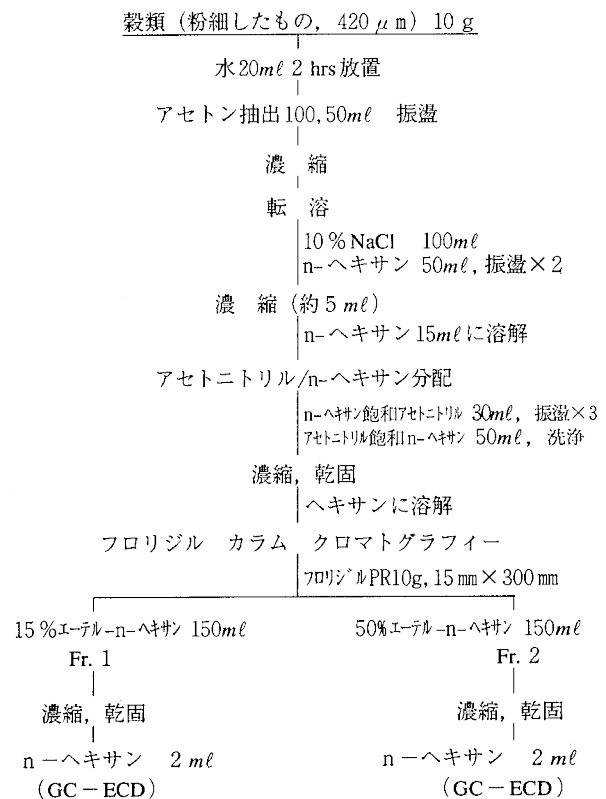


図1 有機塩素系農薬及びピレスロイドの分析法

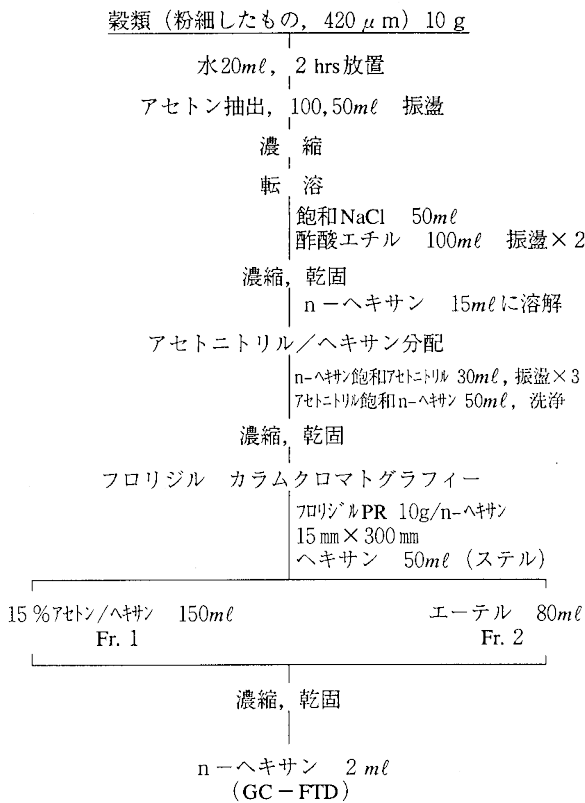


図2 含窒素農薬分析法

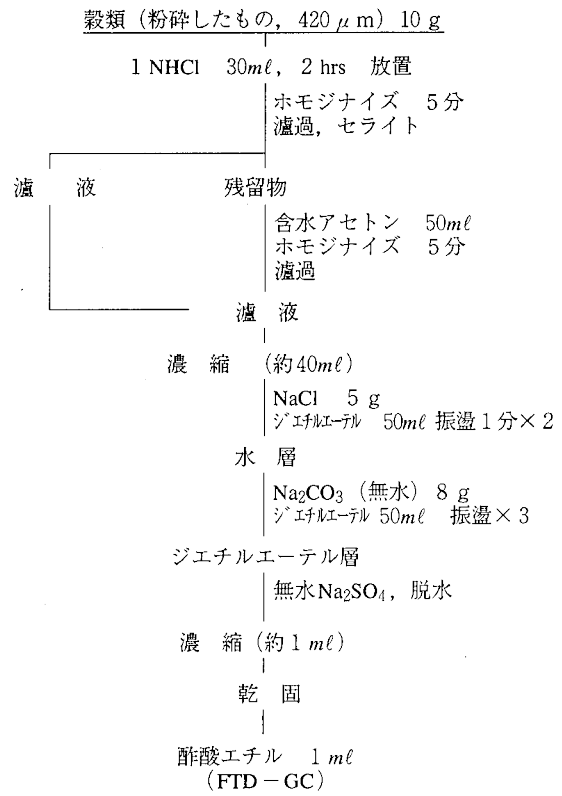


図4 プロパモカルブの分析法

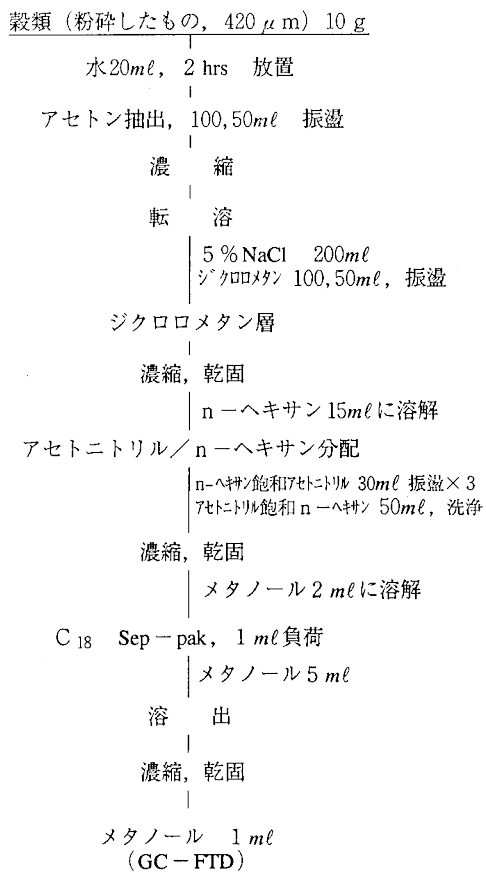


図3 カーバメート系農薬の分析法

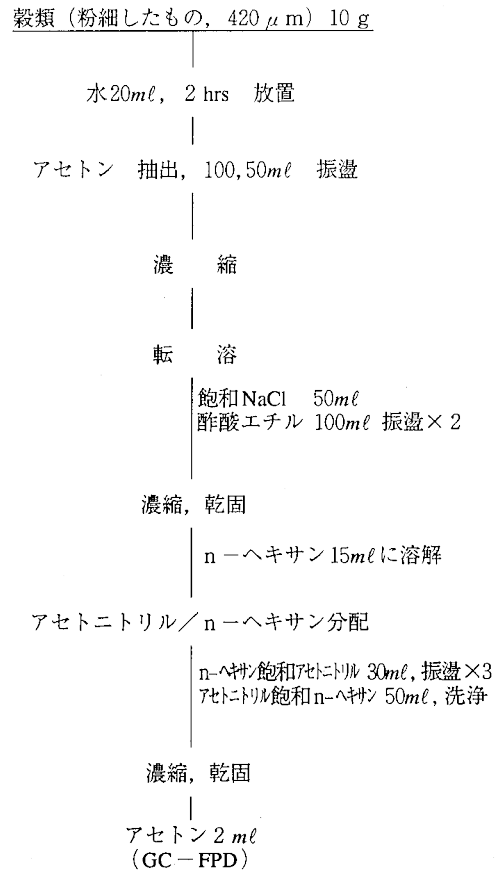


図5 有機リン系農薬の分析法

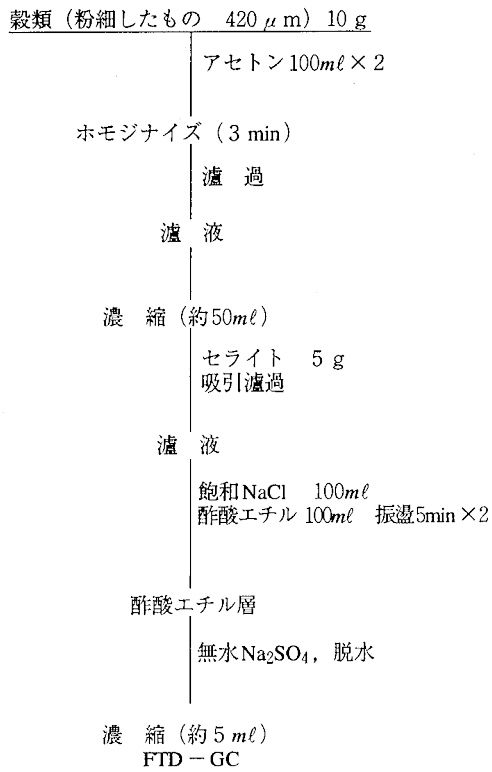


図6 プロピコナゾールの分析法

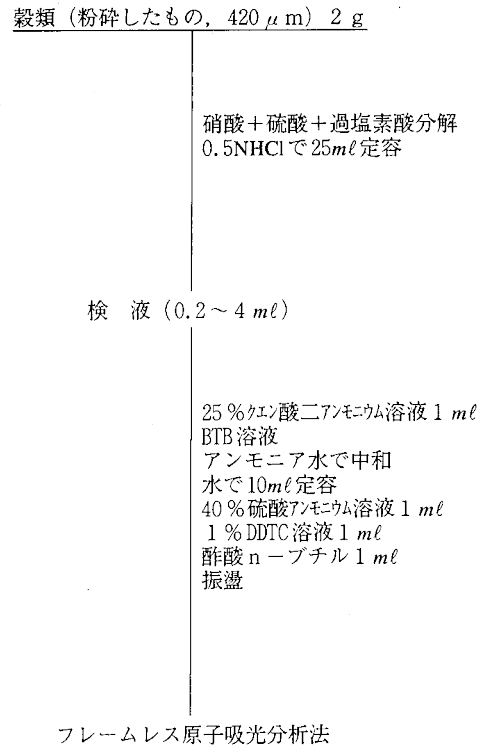


図8 カドミウムの分析法

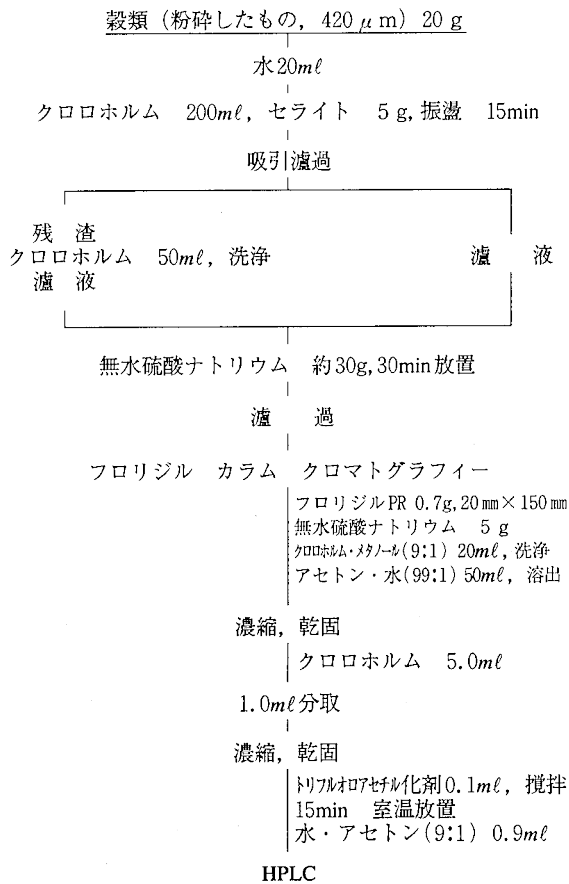


図7 アフラトキシンの分析法

4. 装置及び測定条件

(1) 有機塩素系農薬

装置: 島津 GC-4 CM (E.C.D.)
カラム: DEGS + H₃PO₄ (2 + 0.5%) 2 m
温度: カラム温度 175°, 検出器温度 225°
キャリアーガス: N₂ 60ml/min

(2) ピレスロイド系農薬

装置: 島津 GC-4 CM (E.C.D.)
カラム: 4% Shillicone OV-101 0.5 m
温度: カラム温度 230°, 検出器温度 280°
キャリアーガス: N₂ 60ml/min

(3) 有機リン系農薬

装置: 島津 GC-9 AM (F.P.D) S, P モード
カラム: DB-5 id 0.53 \times 30 m 膜厚 1.5 μ m
温度: カラム 60° (2分) 10°/分 270° (5分)
検出器 280°, 注入口 240°
キャリアーガス: He 1.75 kg/cm², H₂ 0.8 kg/cm²,
Air 0.55 kg/cm²

(4) 窒素含有農薬, カルバメート系農薬

カラム: DB-1 0.53 \times 30 m \times 1.5 μ m
(他 DB-1301, DB-5)
温度: カラム 50° (2分)
10°/分 270° (5分)
検出器 280°, 注入口 240°

キャリヤーガス：He 1 kg/cm²,
 N₂ 0.4 kg/cm²,
 H₂ 0.55 kg/cm²,
 Air 0.45 kg/cm²

⑤GC-MS条件

装置：島津GC-MS QP-1100

測定モード (SIM)

カラム：DB-1 0.25×30 m×0.25 μm

温度：カラム60° (2分)

10°/分 180° 5°/分

250° (5分)

⑥アフラトキシン

装置：島津LC-6 A (蛍光検出器)

カラム：Inertsil ODS-2 4.6mm×150mm

温度：40°，流速：1.0ml/min，

Ex.365nm, Em, 450nm

移動相：MeOH：水 (1：1.5)

⑦カドミウム

装置：島津原子吸光 AA-6500, GFA-4 A

drying：100°，30s

ashing：280°，30s

atomizing：1100°，3s

Ⅲ 結果及び考察

1. 残留農薬について

香川県内の卸売業者より取去した輸入米，タイ産米5検体，中国産米5検体，アメリカ産米5検体，オーストラリア産米2検体について残留農薬の検査をしたところ表1の結果が得られた。表1に示したように有機塩素系農薬，ピレスロイド系農薬，含窒素系農薬，カルバメート系農薬は検出されなかった。ポストハーベスト農薬のうち米の残留基準が定められているものに殺虫剤のフェニトロチオン，マラチオン，ベルメトリン，デルタメトリンがあるがこのうちマラチオンが中国産米から検出された。5検体中0.014ppm，0.023ppm，0.010ppmと3検体より検出された。基準は0.1ppmでありその1/5～1/10の値で十分安全なレベルと言える。国民栄養調査平成3年度四国地方の米，米加工品の摂取量は1人1日あたり210.5gでありマラチオンを検出した米(平均0.016ppm)を摂取してもADI(1000μg/50kg体重)の1%以下であり，十分，食品衛生上安全であると言える。本県の輸入米の検査の結果は，厚生省の実施した結果と同じ傾向を示した。

表1 香川県における輸入米検査結果

No	検体名(生産国) 検体数	検査項目	農業基準	タイ産米	中国産米	アメリカ産米	オーストラリア産米	検出限界 (ppm)
				5 検査結果 (ppm)	5 検査結果 (ppm)	5 検査結果 (ppm)	2 検査結果 (ppm)	
1	BHC		0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
2	DDT		0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
3	エンドリン		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
4	デイルドリン		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
5	EPN		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
6	エディフェンホス		0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
7	エトプロホス		0.005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
8	エトリムホス		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
9	クロルピリホス		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
10	クロルピリホスメチル		—	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
11	ジクロルボス		0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
12	ダイアジノン		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
13	テルブホス		0.005	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
14	トリクロルホン		0.20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
15	パラチオン		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
16	パラチオンメチル		1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
17	ピラゾキシフェン		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
18	ピリミホスメチル		—	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
19	フェニトロチオン		0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
20	フェンチオン		0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
21	フェントエート		0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
22	マラチオン		0.1	N.D.	N.D. ~ 0.023	N.D.	N.D.	0.01
23	アルジカルブ		0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
24	エスプロカルブ		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
25	イソプロカルブ		0.50	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
26	オキサミル		0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
27	カルバリル		1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
28	キノメチオネート		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
29	チオベンカルブ		0.2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
30	ピリミカーブ		0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
31	フルトラニル		1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
32	プレチラクロール		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
33	プロバモカルブ		0.10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
34	プロピコナゾール		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
35	ベンダイオカルブ		0.02	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.005
36	ベンディメタリン		0.05	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
37	メフェナセツト		0.1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
38	メプロニル		2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
39	シベルメトリン		1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
40	デルタメトリン		1.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01
41	ピレトリン		3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.2
42	ベルメトリン		2.0	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.02
43	臭素		50	N.D.	N.D. ~ 1.1	1.1 ~ 1.6	2.6 ~ 2.8	1.0
44	カドミウム及びその化合物		1.0	0.025 ~ 0.035	0.015 ~ 0.039	N.D. ~ 0.009	N.D. ~ 0.001	0.001
45	アフラトキシン (カビ毒)		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.01

2. アフラトキシンについて

カビ毒のうち代表的と言えるアフラトキシンは発癌性が証明されており食品衛生上たいへん重要である。アフラトキシンB₁, B₂, G₁, G₂について検査を行ったが検査した17検体すべてから検出されなかった。アフラトキシンなどのカビ毒の発生は輸入前の天候や、輸送中の保管状況なども大きく影響するので、今回検出されなかったとはいえ、さらに監視していく必要がある。

3. カドミウムについて

カドミウムについては日本ではイタイタイ病などの公害関連でその含有量が問題となっており、輸入米中のカドミウムについても消費者の関心が高いようである。表1に示すようにタイ産米0.025~0.035ppm, 中国産米0.015~0.039ppm, アメリカ産米ND~0.009ppm, オーストラリア産米ND~0.001ppmと生産国により含量の差がありタイ産米が若干高い値を示した。米における残留基準はカドミウムとして1.0ppmであり、輸入米は基準値と比べ極めて低い含有量であった。日本産米のカドミウム含量は厚生省の調査(昭和53~54年)では表2に示すように0.01~0.2ppmであり、輸入米は各国産ともに国産米と比べカドミウム含量は低く、問題はないと思われる。

表2 日本産米のカドミウム含量³⁾
(昭和53~昭和54年実施)

検査件数	最低(ppm)	最高(ppm)	平均(ppm)
米(40)	0.01	0.28	0.09

香川県内で流通している輸入米については検査した残留農薬42項目、カビ毒のアフラトキシンについて、すべて基準を超えるものは検出されず、食品衛生上問題はなかった。

IV. 結 論

1. 輸入米17検体について残留農薬42項目について検査をしたところ、基準を超えるものはなかった。
2. 中国産米5検体のうち3検体からマラチオン平均0.016ppmを検出したがADIと比べ、極めて低い値であった。
3. アフラトキシンについては、輸入米17検体すべてから検出されなかった。
4. カドミウムについては、各国輸入米は基準と比べ、たいへん低い値であり、食品衛生上問題はなかったが、輸入米等食品の輸入は増加すると思われる、今後とも継続して監視していく必要がある。

文 献

- 1) 佐々木久美子, 斉藤行生: 残留農薬の告示分析法及び多成分分析法(案)に関する提言, 第30回全国衛生化学技術協議会年会講演集(p.74) 添付資料, 於熊本, 平成5.10.19
- 2) 食品衛生小六法(H7年度版) 新日本法規(1995) p.406~575
- 3) 食品含有微量重金属等調査結果について: 昭和57年4月23日付環食第95号