

# そばの貯蔵及びそば切り加工過程における収穫後使用農薬 の消長

誌名	食品衛生学雑誌
ISSN	00156426
巻/号	351
掲載ページ	p. 1-7
発行年月	1994年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



## 報 文

そばの貯蔵及びそば切り加工過程における  
収穫後使用農薬の消長<sup>\*1</sup>

(平成5年4月12日受理)

津村ゆかり<sup>\*2</sup> 長谷川 新<sup>\*3</sup> 関口幸弘<sup>\*2</sup>  
中村優美子<sup>\*2</sup> 外海泰秀<sup>\*2</sup> 伊藤誉志男<sup>\*2</sup>Residues of Post-harvest Application Pesticides in Buckwheat after  
Storage and Processing into NoodlesYukari TSUMURA<sup>\*2</sup>, Shin HASEGAWA<sup>\*3</sup>, Yukihiko SEKIGUCHI<sup>\*2</sup>, Yumiko NAKAMURA<sup>\*2</sup>,  
Yasuhide TONOGAR<sup>\*2</sup> and Yoshio ITO<sup>\*2</sup>(<sup>\*2</sup>National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch: 1-1-43, Hoenzaka, Chuo-ku,  
Osaka 540, Japan; <sup>\*3</sup>Kobe Center for Quality Control and Consumer Service:  
1-4, Onohama, Chuo-ku, Kobe 651, Japan)

The residue levels of 5 pesticides in post-harvest-treated buckwheat during storage and processing into noodles have been investigated. Buckwheat was sprayed with a solution of DDVP, chlorpyrifos-methyl, malathion or fenitrothion, or fumigated with methyl bromide, and stored at 15°C followed by determination of pesticide residue levels by FPD- or ECD-GC at intervals of a few days. Based on 84 days' observation, the half lives of the pesticides ranged from 13 days to 124 days. DDVP gave a biphasic semilogarithmic dissipation curve, in which the residue level decreased rapidly in the first phase, and then more slowly in the second phase. On the 3rd or 5th week of storage, buckwheat was processed into noodles and the levels of pesticides were determined after each processing step. In the final product (noodles), 61% of chlorpyrifos-methyl, 40% of malathion, 42% of fenitrothion and 21% of methyl bromide remained (initial contents taken as 100%), while no DDVP was detected.

(Received April 12, 1993)

**Key words:** そば buckwheat; ポストハーベスト使用 post-harvest application; DDVP DDVP; クロロピリホスメチル chlorpyrifos-methyl; マラチオン malathion; フェニトロチオン fenitrothion; 臭化メチル methyl bromide; ガスクロマトグラフィー (ECD, FPD) gas chromatography (ECD, FPD)

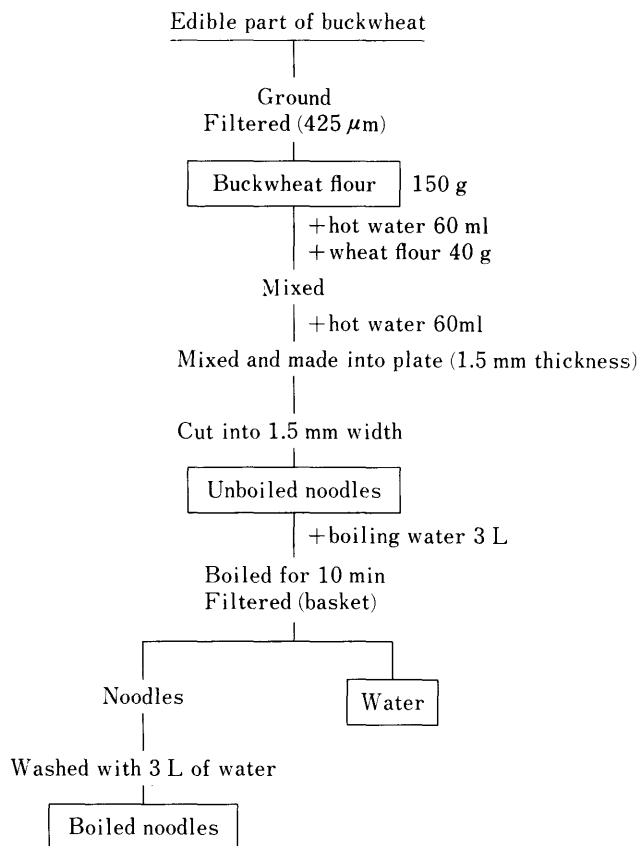
著者らは、近年輸入食品の衛生上の注目を集めている  
収穫後（ポストハーベスト）使用農薬の残留性について

継続して研究を行ってきた。これまでに、ばれいしょ、  
さくらんぼ、かんきつ類に収穫後使用される可能性のある  
延べ16種の農薬について、保存期間中、またはフレ  
ンチフライ、デンプン、砂糖漬け、あるいはマーマレ  
ードに加工した際の消長実態を明らかにした<sup>1)~4)</sup>。今回は、  
そばについて同様の検討を行った。そばは、我が国にお  
いては年間10万トン以上消費されている重要な穀物で

<sup>\*1</sup> ポストハーベスト使用される農薬に関する研究（第5報）

<sup>\*2</sup> 国立衛生試験所大阪支所：〒540 大阪市中央区法円坂1-1-43

<sup>\*3</sup> 神戸農林水産消費技術センター：〒651 神戸市中央区小野浜町1-4



Scheme 1. Manufacturing process to prepare buckwheat noodles

あるが、残留農薬の分析法及び残留実態に関する報告は極めて少ない<sup>5)~7)</sup>。

国内で消費される玄そば（殻つきのそば）の8割以上は主に中国からの輸入品であり、防疫上の理由から臭化メチルくん蒸される。そばの残留臭素の基準値は、全作物中で最も高い180 ppmと定められている。また過去の実態調査ではそばからマラチオンとフェニトロチオンが検出されている<sup>5),6)</sup>。臭化メチル、マラチオン、フェニトロチオンに加えて、輸入農作物からの検出例が多いクロルピリホスメチル<sup>8),9)</sup>、そして揮発性の高い農薬の例としてDDVPを今回検討対象として、保存期間中及びそば切り加工過程における消長を検討した。マラチオンのそばにおける残留基準値は2.0 ppm、フェニトロチオンは1.0 ppmであり、DDVPとクロルピリホスメチルについては未設定である。

#### 実験方法

##### 1. 試料

そば（玄そば）は箱館そば生産組合（滋賀県）から入手した。1992年11月に収穫されたもので、農薬の収穫後処理はなされていない。4.00 mmのふるいを通過し

3.35 mmのふるいを通過しない粒のみを用いた。

##### 2. 農薬標準品

DDVP: 98.0%以上（和光純薬工業(株)）

クロルピリホスメチル: 99.0%以上（和光純薬工業(株)）

マラチオン: 98.0%（和光純薬工業(株)）

フェニトロチオン: 97%（Riedel-de-Häen）

臭化カリウム: 特級（石津製薬(株)）

##### 3. 噴霧用農薬

DDVP乳剤: DDVP 50.0%（武田薬品工業(株)）

レルダン乳剤: クロルピリホスメチル 25.0%（クミアイ化学工業(株)）

マラソン乳剤: マラチオン 50.0%（三共(株)）

スミチオン乳剤: MEP（フェニトロチオン）50.0%（三共(株)）

##### 4. 装置・器具・試薬

ECD-GC: (株)柳本製作所 G-2800; FPD-GC: (株)島津製作所 GC-14A; 試薬及び有機溶媒: 試薬特級; 水: 再蒸留脱イオン水; 霧吹き: 園芸用

コーヒーミル: 家庭用, 手回し式; しゃもじ: 米飯用,

Table 1. Recoveries of Pesticides in Buckwheat and Its Product

Compound	Recovery $\pm$ SD (%) (n=3)				
	Edible part* <sup>1</sup>	Hulls* <sup>2</sup>	Unboiled noodles* <sup>1</sup>	Boiled noodles* <sup>1</sup>	Water* <sup>3</sup> after boiling noodles
DDVP	95.8 $\pm$ 1.6	92.8 $\pm$ 6.0	93.2 $\pm$ 2.7	89.3 $\pm$ 0.1	97.2 $\pm$ 3.2
Chlorpyrifos-methyl	93.7 $\pm$ 5.3	100.5 $\pm$ 4.6	104.2 $\pm$ 1.2	101.2 $\pm$ 2.7	88.0 $\pm$ 2.0
Malathion	96.9 $\pm$ 7.8	97.0 $\pm$ 8.8	99.2 $\pm$ 1.1	97.2 $\pm$ 3.8	99.5 $\pm$ 4.4
Fenitrothion	97.9 $\pm$ 6.5	98.8 $\pm$ 10.4	99.8 $\pm$ 1.7	104.4 $\pm$ 8.1	99.0 $\pm$ 2.0
Methyl bromide	86.3 $\pm$ 2.4	102.6 $\pm$ 10.7	85.3 $\pm$ 3.5	84.7 $\pm$ 6.5	94.0 $\pm$ 7.2

Fortification levels were: \*<sup>1</sup> 0.2 ppm for organophosphorus pesticides and 5 ppm for methyl bromide; \*<sup>2</sup> 1.0 ppm for organophosphorus pesticides and 5 ppm for methyl bromide; \*<sup>3</sup> 0.04 ppm for organophosphorus pesticides and 5 ppm for methyl bromide.

## 木製

## 5. 農薬適用方法

## 5.1 有機リン剤噴霧

DDVP 乳剤 1 ml, レルダン乳剤 2.4 ml, マラソン乳剤 1.6 ml, スミチオン乳剤 3.0 ml をとり, 蒸留水で 100 ml に定容した. この農薬乳剤混合液を 20 倍希釈し, 霧吹きに入れ, このうち 40 ml をバットに敷き詰めたそば 2 kg に, しゃもじでかきまぜながら均等に噴霧した. (噴霧濃度は DDVP 5 ppm, クロルピリホスメチル 6 ppm, マラチオン 8 ppm, スミチオン 15 ppm). 次にバットをドラフト内に置き, 扇風機で送風しながら乾燥後, ダンボール箱に詰め, 冷蔵庫に入れ 15° で保存した. 噴霧後 0 日より順次適当な期日にサンプリングし, 重量と各農薬の濃度を測定した.

## 5.2 臭化メチルくん蒸

そば 2,000 g をダンボール箱に詰め, 臭化メチルくん蒸した. くん蒸条件は以下のとおりである.

倉庫体積: 929 m<sup>3</sup>

CH<sub>3</sub>Br: 16.0 kg (17.0 g/m<sup>3</sup>)

くん蒸時間: 48 時間

くん蒸終了時 CH<sub>3</sub>Br: 10.6 g/m<sup>3</sup>

くん蒸直後を 0 日目として順次適当な期日にサンプリングし, 重量と残留臭素濃度を測定した.

## 6. 調理加工

① 乳鉢を用いてそばの可食部を粉碎し, 425  $\mu$ m のふるいを通るものを「そば粉」とした.

② そば粉 150 g をとり, 熱湯 60 ml を加えてよくこね, 小麦粉(強力粉) 40 g を加えて更によくこねた.

③ 熱湯約 60 ml (差し湯) を少しずつ加えて更によくこね, まな板の上で麺棒等を用いて圧延を繰り返した.

④ 厚さ約 1.5 mm 程度まで圧延した後, 包丁で約 1.5 mm 幅に切断し「そば切り(生麺)」とした.

⑤ 生麺を熱湯 3 L 中で 10 分間ゆでた.

⑥ ステンレス製のざるを用いて麺と「ゆで汁」とを

Table 2. Initial Levels of Pesticides in the Buckwheat

Pesticide	Concentration (ppm) (n=3)	
	Edible part	Hulls
DDVP	ND	ND
Chlorpyrifos-methyl	ND	ND
Malathion	ND	ND
Fenitrothion	ND	ND
Methyl bromide* <sup>1</sup>	5.5 $\pm$ 1.4	6.7 $\pm$ 0.8

ND < 0.005 ppm for DDVP, 0.01 ppm for chlorpyrifos-methyl, 0.05 ppm for malathion and fenitrothion

\*<sup>1</sup> Naturally included methyl bromide in buckwheat

分離した.

⑦ 麺は蒸留水 3 L で洗浄し, 「そば切り(ゆで麺)」とした.

以上の工程を Scheme 1 に示した.

## 7. 分析用試料調製方法

## 7.1 有機リン剤

玄そば 50 g をコーヒーマルで挽いて 1.2 mm のふるいにかけて, ふるいの目を通過しないものからピンセットを用いて「殻部」を分離した. 殻部以外の部分を「可食部」とした. 可食部を 10 g, 殻部は 2 g をとり, 水 20 ml で 2 時間以上膨潤した後, 既報<sup>1)</sup>に準じて, FPD-GC で 4 種有機リン系農薬の残留量を測定した. 調理加工過程の生麺及びゆで麺については 10 g, ゆで汁については 100 g を分析に用いた. なお, 残留量分析は各試料について 3 試行ずつ行った.

## 7.2 臭化メチル

臭化メチルくん蒸した玄そば 25 g について有機リン

**Table 3.** Levels of Pesticides after Application

Pesticide	Concentration (ppm) ( $n=3$ )		
	Edible part	Hulls	Total
DDVP	$0.561 \pm 0.227$	$19.1 \pm 1.3$	3.67
Chlorpyrifos-methyl	$0.98 \pm 0.28$	$13.0 \pm 1.7$	2.99
Malathion	$0.95 \pm 0.35$	$20.1 \pm 2.4$	4.16
Fenitrothion	$2.13 \pm 0.73$	$38.8 \pm 4.6$	8.27
Methyl bromide	$22.1 \pm 4.0$	$185.7 \pm 3.6$	48.2

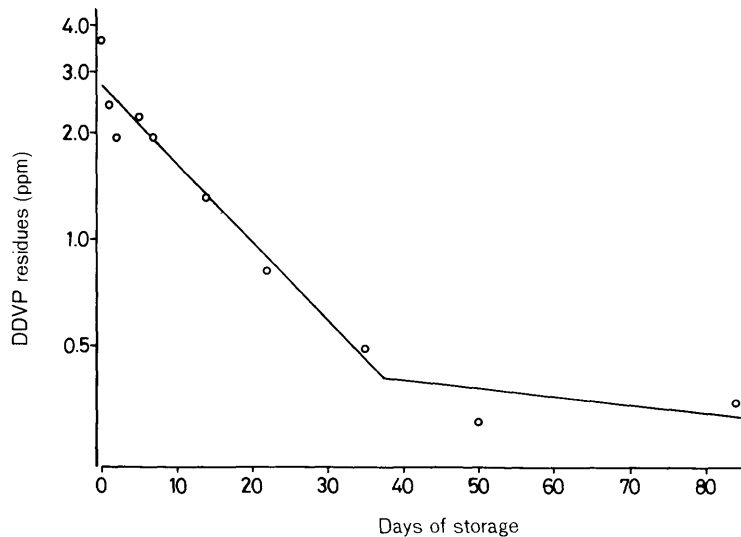
**Table 4.** Half Lives of Post-harvest-Applied Pesticides in Buckwheat Stored at 15°C

Pesticide	Formula	Half life (day)
DDVP* <sup>1</sup> (first phase)	$\ln y = -0.05159x + 1.012$	13
(second phase)	$\ln y = -0.00522x - 0.719$	133
Chlorpyrifos-methyl	$\ln y = -0.00768x + 1.116$	90
Malathion	$\ln y = -0.00667x + 1.480$	104
Fenitrothion	$\ln y = -0.00557x + 2.206$	124
Methyl bromide* <sup>2</sup> (first phase)	$\ln y = -0.05001x + 3.805$	14
(second phase)	increased	—

x: Storage period (days), y: Concentration of pesticide (ppm)

\*<sup>1</sup> The time course curve is given in Fig. 1.

\*<sup>2</sup> The time course curve is given in Fig. 2.

**Fig. 1.** DDVP residues in post-harvest-treated buckwheat during storage at 15°C

系農薬の場合と同様に可食部と殻部に分離した。可食部は2gを、殻部は1gを用い、既報<sup>2)</sup>に準じてECD-GCで残留臭素量を測定した。調理加工過程の麺は2g、ゆで汁は10gを分析に用いた。1試料について3試行を行った。

#### 結果及び考察

##### 1. 添加回収率

既報<sup>1), 3)</sup>に準じた分析法による、4種の有機リン系農薬及び残留臭素のそばまたはそば加工品への添加回収率は84.7~104.4%であった (Table 1)。

なお、農薬適用前の玄そば中の農薬も測定したが、臭素以外は検出されなかった (Table 2)。この臭素は天然

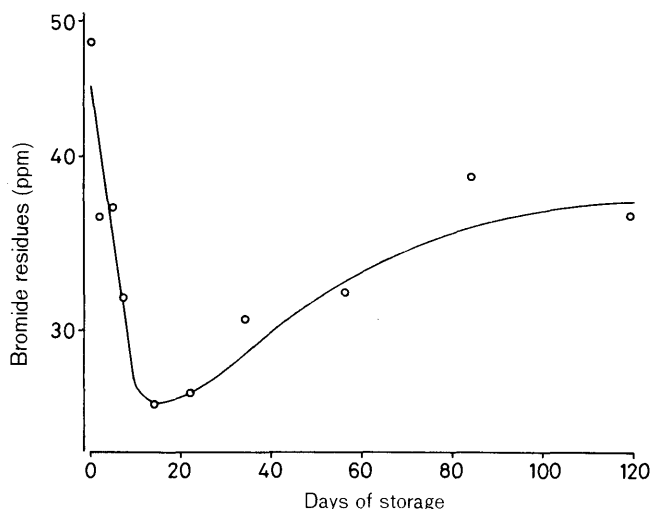


Fig. 2. Methyl bromide residues in post-harvest-treated buckwheat during storage at 15°C

Table 5. Ratio of Pesticide Levels Detected in Edible Part of Buckwheat

Pesticide	Edible part/whole buckwheat (%)	
	0 day	84 days
DDVP	12.7	8.3
Chlorpyrifos-methyl	40.7	33.6
Malathion	30.1	28.7
Fenitrothion	33.9	30.6
Methyl bromide	37.6	70.1

成分由来と考えられる。

## 2. 農薬付着量の均一性

噴霧またはくん蒸直後のそば可食部及び殻部への農薬付着量を Table 3 に示した。3 試行の分析の結果、可食部の農薬濃度の変動係数が殻部に対して高かったが、これは農薬濃度の高い殻の細片が可食部に混入して分析値に影響を与えたためと思われる。

## 3. 経時変化

### 3.1 重量変化

そばの重量は保存中にわずかに増加し、その増加率は臭化メチルでくん蒸したそばの方が有機リンを噴霧したものより大きかったが、最大でも 0.6% 程度であった。重量が増加したのは、そばが空気中の水分を吸収したためと考えられる。

### 3.2 濃度変化

農薬濃度の対数を経過日数に対してプロットしたところ、各農薬の減少は直線で近似された。それらの関数式及び半減期を Table 4 に示した。

DDVP は最初は速やかに減少し、続いて緩やかな減少に転じたため、38 日付近に変曲点を持つ 2 相直線を与えた (Fig. 1)。これはばれいしょの実験においても観察された現象であるが<sup>4)</sup>、最初の速い減少 (半減期 13 日) は表面からの農薬の揮発などが、次の緩やかな減少 (半減期 133 日) は微生物・酵素による分解などが主要因ではないかと考えられる。一方 DDVP 以外の 3 種の有機リン系農薬は観察期間中一定の減少率を示し、単相のグラフを与えた。これらは DDVP に比して減少速度が遅いため、2 相の前半部分のみが現れて単相となっている可能性がある。

残留臭素は 10 日間程度は直線的に減少したが、その後緩やかな増加に転じ、60 日後頃から一定の値になった (Fig. 2)。前半の減少は臭化メチルの揮発によるものと考えられる。後半の増加は、作物組織に臭化メチル又はその他の揮発性の形で吸着している臭素が徐々に無機イオンに変化して行くため、灰化法で残留臭素として検出されるようになると考えられる。このような増加傾向は、かんきつ中の残留臭素についても観察されている。過去にも報告した<sup>3)</sup>。

### 3.3 農薬の可食部への移行性

保存期間中のそばから検出された農薬のうち、可食部から検出された比率の変化を Table 5 に示した。残留臭素濃度は殻部では 7 日目まで減少したが可食部では増加した。これは臭化メチルが殻部から可食部へ浸透したためと考えられる。有機リン系農薬はそば中での浸透、移行を示さず、可食部に含まれる割合は変化しなかった。

## 4. 調理加工過程における消長

農薬を噴霧またはくん蒸した玄そばからそば切りを製

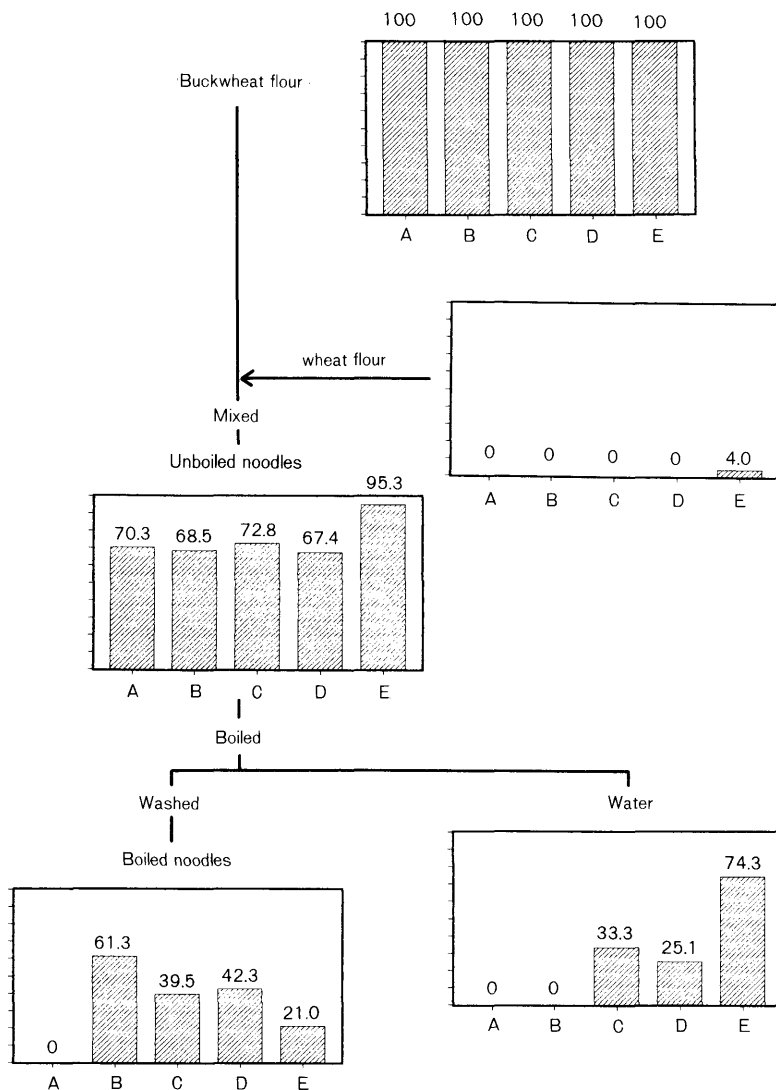


Fig. 3. Residue levels (%) of the post-harvest-applied pesticides at each step of processing buckwheat into noodles

A: DDVP; B: chlorpyrifos-methyl; C: malathion; D: fenitrothion; E: methyl bromide

造し、各過程における試料の重量変化を補正して、農薬の含有量を測定した。その結果を Fig. 3 に示した。そば粉に「つなぎ」として混入した小麦粉からは、有機リン系農薬は検出されなかったが、4% 相当の臭素が検出された。玄そば中の農薬はそば切り製造過程において含有量が減少した。DDVP は最も減少率が大きく、最終製品のゆで麺にもゆで汁にも残留は認められなかった。DDVP は分子量が低く揮発性が高いため、熱湯で処理することによって揮発または分解したと考えられる。クロルピリホスメチルは最も残留性が高く、麺中に 61.3% 残留したが、ゆで汁からは検出されなかった。クロルピ

リホスメチルは分子中に塩素を 3 原子含み脂溶性が高いためゆで汁中に移行しにくく、麺に残留したものと考えられる。マラチオンとフェニトロチオンは約 40% が麺に残留し、30% がゆで汁に移行した。臭素は 74.3% がゆで汁中に移行し、麺には 21.0% 残留したのみであった。残留臭素は無機イオンの形で食品に含まれているとされており、水溶性が高いためゆで汁に多く移行したものと考えられる。

以上のようにそばに収穫後使用された農薬は、水溶性の高い物質はゆで汁に、脂溶性の高い物質はゆで麺に残留する傾向があった。

仮に残留基準値と同じ濃度の農薬を含む玄そば 100 g を用いて、そば切りを製造したとすると、そば粉は約 83 g、ゆでめんは約 173 g 得られる。このゆでめんに含まれる農薬の量はマラチオン 22.7 $\mu$ g、フェニトロチオン 12.9 $\mu$ g、臭素 2.65 mg であり、摂取者の体重を 50 kg とすれば、それぞれ 1 日摂取許容量 (ADI) の 2.3, 5.2, 5.3% に当たる。また、ゆで汁を全部飲んだ場合は、最も残留率の高い臭素の摂取量でも ADI の 18.7% であり、健康上の問題はないと考えられる。

#### 謝 辞

そばのくん蒸にご協力頂いた大阪燻蒸(株)に深謝します。

#### 文 献

- 1) 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤蒼志男: 食衛誌. **32**, 128~136 (1991).
- 2) 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤蒼志男: 同上 **32**, 427~433 (1991).
- 3) 津村(長谷川)ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤蒼志男: 同上 **33**, 258~266 (1992).
- 4) Tsumura-Hasegawa, Y., Tonogai, Y., Nakamura, Y., Ito, Y.: J. Agric. Food Chem. **40**, 1,240~1,244 (1992).
- 5) 吉田精作, 村田 弘, 今井田雅示: 大阪府立公衛研所報 食品衛生編 **22**, 59~68 (1991).
- 6) 小西良昌, 吉田精作, 今井田雅示: 同上 **18**, 63~68 (1987).
- 7) Aoki, Y., Takeda, M., Uchiyama, M.: J. Assoc. Off. Anal. Chem. **58**, 1,286~1,293 (1975).
- 8) 永山敏廣, 真木俊夫, 観 公子, 飯田真美, 川合由華, 二島太一郎: 食衛誌. **30**, 438~443 (1989).
- 9) Tonogai, Y., Tsumura, Y., Nakamura, Y., Ito, Y., Watanabe, Y., Shiomi, Y.: Bull. Natl. Inst. Hygien. Sci. **110**, 140~143 (1992).