

厚生労働科学研究費補助金

食品安全確保研究事業

食品中の残留農薬、汚染物質の摂取量等に関する研究

平成15年度 総括・分担研究報告書

主任研究者

財団法人残留農薬研究所 化学部 加藤保博

平成16年(2004年)3月

目次

I 総括研究報告	
食品中の残留農薬, 汚染物質の摂取量等に関する研究	1
加藤保博	
II 分担研究報告	
11 食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究 暴露量精密化係数の測定	6
加藤保博	
12 食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究 畜産水産食品中残留農薬暴露評価	163
加藤保博	
2 食品からの Cd 暴露と健康影響に関する研究	634
堀口兵剛	
III 研究成果の刊行に関する一覧表	650
IV 研究成果の刊行物・別刷	651

I 総括研究報告書

食品中の残留農薬，汚染物質の摂取量等に関する研究

主任研究者 加藤保博

(財団法人残留農薬研究所)

厚生労働科学研究費補助金(食品安全確保研究事業)

総括研究報告書

食品中の残留農薬、汚染物質の摂取量等に関する研究

主任研究者 加藤保博 財団法人残留農薬研究所 化学部長

研究要旨

残留農薬の残留基準の設定とより精緻な暴露量の評価に資するため、農産物の加工調理に伴う残留農薬の量的変化(1-1)と、各国における畜産・水産食品中の残留基準の設定方法、暴露量評価法に関する研究(1-2)を行った。また、カドミウム(Cd)のリスク評価とリスク管理に資するため、農村女性集団における食品からのCd暴露量と健康影響に関する研究(2)を行った。

1-1 食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究 農作物中残留農薬の暴露量精密化係数の測定 シスルホトンとホスファイトンを対象農薬とし、摂取量の多い米、麦、大豆について、籾米または玄米の精米化と炊飯、小麦の製粉と製パン・製麺、大豆の豆乳化と豆腐製造工程における残留農薬の収支と調理加工係数を測定した。シスルホトンの理論的最大一日摂取量(TMDI)は、国際残留基準による小麦と大豆からの摂取のみでもADIの489%(幼小児)となるか、小麦と大豆についての実残留量の採用による推定一日摂取量(EDI)でADIの14%に、さらに小麦粉と豆腐への加工係数を含めると<14%に下かると算定された。ホスファイトンの国際残留基準によるTMDIは米と小麦のみでADIの228%(幼小児)となるが、これに籾米から玄米および玄麦から小麦粉への加工における移行率を適用することにより、米と小麦のEDIで少なくともADIの16%(幼小児)に低下すると算定された。

1-2 食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究 畜産水産食品中残留農薬の暴露量評価法 畜産・水産食品中の残留農薬に関する国際基準、EU、米国、カナダ、ニュージーランドの基準値、基準値に含まれる残留物種の情報、設定対象畜産食品、および基準値設定に必要な関連データを得るための試験ガイドラインを収集し、整理した。また、国際基準設定の際の基礎となるFAOの「食品及び飼料における最大残留量推定のための農薬残留データの提出と評価に関するFAO手引書(2002年版第2版)」を翻訳するとともに、JMPRによる畜産食品による暴露量評価法の改定内容を含め、畜産水産品に関する関連情報を抜粋版にまとめた。

2 食品からのカドミウム暴露と健康影響に関する研究 農家自家保有米を食べることにより日本の他地域と比較しても現在ももっとも高いCd暴露を受けていると考えられるF地域と、現在の暴露レベルは低いか過去に極めて高濃度のCd暴露を受けたと考えられる富山県神通川流域婦中地域において、実際にCdによる腎機能障害を引き起こされている住民がいるかどうかを農家女性に対して健康診断を行って検討した。腎機能に影響を与える生活歴・既往歴のある被験者を除外し、加齢による腎機能低下を考

慮に入れた後に、地域集団として比較し解析では、これらの地域の住民で腎機能が悪化している傾向は見られなかった。しかし、個別にその臨床データや生活歴などを検討したところ、婦中地域の高齢者の中にはそれぞれ3人のCdの長期暴露による腎尿細管機能障害の可能性が高い被験者が認められた。

分担研究者

加藤保博 財団法人残留農薬研究所

化学部長

堀口兵剛 自治医科大学保健科学講座環

境免疫学・毒性学部門 助教授

A 研究目的

農産食品への残留農薬基準を設定するに当たり、ADIに基づいて日本型 EDI 方式による暴露量評価を行なう際に、一部の農薬については実際の残留量を考慮した暴露量評価のほかに非可食部の除去ならびに加工調理に伴う残留濃度の消長等の要因までを考慮することが必要となる。また、ポジティブリスト制導入に伴い、基準設定の対象か畜産水産食品にも拡大され、国際基準等を参考に残留基準を設定することが必要となる。そこで、分担研究 1-1 では、残留農薬基準が未設定または見直しが計画されている農薬のうち、TMDI による暴露量が ADI を特に大きく超えるもの数種を選び、その主要な農産物について加工調理係数、可食部係数等のデータを収集・解析して、より精密な暴露量評価を可能にすることを目的とした。分担研究 1-2 では、畜産水産食品中の残留農薬の暴露評価について、国際的および主要国での基準値設定状況等を調査し、TMDI 方式および EDI 方式で暴露量を評価する上で今後整備等すべき情報等を整理する。環境中汚染物質のうち、食品を経由したカドミウム (Cd) 暴露については、第

55 回及び第 61 回 FAO/WHO 合同食品添加物専門家会合で Cd の暫定週間耐用摂取量 (PTWI) は $7 \mu\text{g}/\text{kg}$ 体重を維持することとなった。分担研究 2 では、PTWI を超える Cd 暴露を受けている被験者が含まれる集団で腎機能障害などの健康影響を調査し、より正確な摂取許容量算定に有用なデータを得ることを目的とした。

B 研究方法

分担研究 1-1

平成 15 年度はホスファミトンとシスルホトンを調査対象農薬とし、米国および豪州の合計 5 箇所の試験圃場でシスルホトン粒剤と乳剤およびホスファミトン水和剤を小麦、水稻、大豆に土壌施用 (シスルホトン、小麦と大豆) または散布処理 (シスルホトン、大豆、ホスファミトン、水稻、小麦、大豆) した。農薬処理条件はシスルホトンについては、米国における適正農業規範 (GAP) 内で最大残留濃度となる時期および最短 PHI とし、散布濃度は GAP 最大使用量の 5 倍とした。米は、粳米または玄米の精米化と炊飯、小麦は、製粉と製パン・製麺、大豆は豆乳化と豆腐製造までの各工程の産物中の農薬残留量を測定することとし、残留農薬の収支と調理加工係数を決定した。分析法を検討し、シスルホトンはシスルホトンと 5 種類の代謝物を酸化処理してシスルホトノスルホンおよびメチルチオルスルホンに収斂し、それらの合計量と

して GC/NPD 法で定量する方法を採用した。ホスファミトンは Z 体とその脱 N エチル体を GC/NPD 法で定量し、その合計量をホスファミトン残留量とする方法を確立した。

分担研究 1-2

畜産・水産食品中の残留農薬に関する国際基準、EU、米国、カナダ、ニューシーラントの基準値、ならびに当該基準値に含まれる代謝物等の残留物定義の情報、試験ガイドラインを当該国行政機関の刊行物、またはインターネット等から収集した。

分担研究 2

これまでの全国 5 カ所の調査地域の中の E 地域に隣接し現在の日本国内で Cd 濃度の高い米が見出される頻度の最も高い F 地域、過去に極めて高濃度の Cd 環境汚染があり多数のイタイイタイ病患者の発生があった富山県神通川流域（婦中地域）、ならびにその対照地域としての富山県水見市の 3 つの地域で、F 地域では 240 名、婦中地域では 156 名、水見地域では 144 名の王として農家女性に対して住民健康診断を行った。Cd 曝露量の指標として、尿および血中、および受診者が持参した米中（F 地域のみ）の Cd 濃度を測定した。健康影響に関しては、尿中 α_1 ミクロクロフリン（ α_1 MG）と β_2 ミクロクロフリン（ β_2 MG）を測定して腎臓の尿細管機能を検査した。年齢、居住歴等を解析し、汚染地域でもその居住歴が 10 年未満の受診者を除き、さらに腎機能に影響を与える生活歴 既往歴のある被験者を除外して解析対象者とし、年齢階級ごとに Cd 曝露量、健康影響を比較して解析した。

C 結果及び考察

分担研究 1-1

小麦および大豆中のンスルホトン残留濃度は、米国 GAP の最大使用条件の 5 倍濃度で乳剤散布（小麦）または粒剤として播種時に土壌処理（大豆）した場合も玄麦中で 0.007 ppm、大豆中で 0.003 ppm であった。玄麦中残留量の >80% は製粉工程で除去され、 $\leq 16\%$ が小麦粉（60% 粉）に残留した。大豆中残留量の豆乳、おから、豆腐への移行率はそれぞれ、 $< 25\%$ 、 $< 16\%$ 、 $< 17\%$ であり、調理加工係数は小麦粉 ≤ 0.29 、おから < 0.074 、豆乳 < 0.037 、豆腐 < 0.074 であった。ンスルホトンの理論的 最大一日摂取量（TMDI）は、国際残留基準による小麦と大豆からの摂取のみでも ADI の 489%（幼小児）となるが、小麦と大豆についての実残留量（ただし、GAP 最大濃度の 5 倍濃度散布）の採用による推定一日摂取量（EDI）で ADI の 14% に、さらに小麦粉と豆腐への加工係数を含めると $< 14\%$ にそれぞれ低下する。ホスファミトンの Z 体およびその N-脱エチル体の合計量として GC/NPD で定量した小麦、大豆、粳米中のホスファミトン残留濃度は散布濃度または散布回数に対応していた。粳米中残留量の大部分は脱穀により除去され、玄米には 2~5% が残留した。精米化で玄米中の残留量の約 60~70% が糠と共に除去され、白米には 23~53% が残った。玄米および白米の水洗と炊飯によってもホスファミトンは消失し、炊飯玄米および炊飯白米にまで移行したのは玄米中残留量の 14~32% と 35~17% であった。小麦では、玄麦中残留量の >80% が非食用分画に除去

され、17~89%が小麦粉に残った。全粒食パンには玄麦中残留量の85~37%が残留したか、食パン、うどん、中華麺への移行率は<5%であった。大豆から豆乳および豆腐への移行率はそれぞれ、 $\leq 11\%$ および $\leq 6\%$ であり（高濃度散布区）、調理加工係数は小麦粉0.03~0.16、食パン、うどん、中華麺<0.05、全粒パン0.05~0.24、豆乳<0.031、豆腐 ≤ 0.048 であった。ホスファミトンの国際残留基準（穀粒0.1 ppm）によるTMDIは米と小麦のみでADIの228%（幼小児）となるか、これに粳米から玄米および玄麦から小麦粉への加工における移行率を適用することにより、米と小麦のEDIで少なくともADIの16%（幼小児）に低下すると算定される。

分担研究 1-2

畜産・水産食品中の残留農薬に関する国際基準、EU、米国、カナダ、ニュージーランドの基準値、ならびに当該基準値に含まれる代謝物等の残留物定義を整理して纏めた。また、国際基準設定の際の基礎となるFAOの「食品及び飼料における最大残留量推定のための農薬残留データの提出と評価に関するFAO手引書(1997年版)」が大幅に改定(2002年)されたことからこれを翻訳するとともに、JMPRによる畜産食品による暴露量評価法の改定内容を含め、畜産水産品に関する関連情報を抜粋版にまとめた

分担研究 2

Cd暴露量の評価 血液中Cd濃度は、全体の平均値でも各年齢階級における平均値でもF地域かE地域や婦中地域よりも高く、婦中地域はE地域よりも低値であった。尿中Cd濃度(クレアチニン補正後)もF地域はE地域よりも高く、また高

値の人の割合も高かった。しかし、F地域を婦中地域と比較した場合、40歳代の若い世代ではF地域の方が高いものの、50歳代以上の高齢世代では逆転し、婦中地域の方が高値であった。F地域の健診参加者が持参した平成15年産米中のCd濃度の幾何平均は0.139 $\mu\text{g/g}$ で、1.0 $\mu\text{g/g}$ 以上は0%、0.4以上1.0 $\mu\text{g/g}$ 未満は9.2%であった。

腎機能の評価 対照地域であるA地域および水見地域と比較して、F地域では尿中 $\alpha 1\text{MG}$ と $\beta 2\text{MG}$ の濃度の幾何平均値に統計学的に有意な上昇はみられなかった。婦中地域でも全般的に尿中 $\alpha 1\text{MG}$ と $\beta 2\text{MG}$ の濃度が高値を示すことはなかった。しかし、クレアチニン補正 $\beta 2\text{MG}$ 値が10,000 $\mu\text{g/g cr}$ を超える被験者がF地域で1名(70歳台)、婦中地区で3名(60歳台)見つかった。

以上のように、現在の日本で最も高度のCd暴露を受けていると考えられるF地域や過去に極めて高度のCd暴露を受けたと考えられる婦中地域においても、その住民を集団として解析すれば、加齢による腎機能低下にCd曝露による増悪傾向は認められなかったか、高齢者の中には過去の高度のCd曝露のため若干の腎機能障害を来している人もいることが示唆された。

D 結論

残留農薬の暴露量評価と残留基準設定、ならびにCdのリスク評価とリスク管理に資するため、①農産物の加工調理に伴う残留農薬の量的変化、②各国における畜産物中残留基準の設定状況と設定方法、ならび

に③農村女性の Cd 暴露状況と腎機能障害に関する研究を実施し、次のような有用な研究成果ならびに畜産物中残留基準の国際的な設定状況と設定方法の情報を得た。

(1)シスルホトンとホスファミトンについて、TMDI は主要農産物の一部(米、小麦、大豆)のみで ADI を大きく超えるか、それら3農産物からの調理加工を含めたより実態に近い暴露量 (EDI) は、ADI の少なくとも $\leq 16\%$ (幼児) に下かると算定された。

(2)現在最も高い Cd 暴露を受けていると考えられる地域と現在は曝露は低いか過去に極めて高濃度の Cd 暴露を受けたと考えられる地域の住民で、腎機能が悪化している傾向は見られなかった。しかし、個別にその臨床データや生活歴などを検討した結果、高齢者の中には Cd の長期暴露による腎尿細管機能障害の可能性が高い被験者かおり、さらに詳細な調査が必要と考えられた。

E 健康危険情報

なし

F 研究発表

1 論文発表

1 Horiguchi H, Oguma E, Sasaki S, Miyamoto K, Ikeda Y, Machida M, Kayama F, Dietary exposure to cadmium at close to the current provisional tolerable weekly intake does not affect renal function among female Japanese farmers *Environ Res* 2004 May, 95(1) 20-31

2 Horiguchi H, Oguma E, Sasaki S,

Miyamoto K, Ikeda Y, Machida M, Kayama F, Comprehensive study of the effects of age, iron deficiency, diabetes mellitus, and cadmium burden on dietary cadmium absorption in cadmium exposed female Japanese farmers, *Toxicol Appl Pharmacol* 2004 Apr 1,196(1) 114-23

3 Horiguchi H, Oguma E, Sasaki S, Miyamoto K, Ikeda Y, Machida M, Kayama F, Environmental exposure to cadmium at a level insufficient to induce renal tubular dysfunction does not affect bone density among female Japanese farmers, *Environ Res* 2004 in press, proof reading

2 学会発表

なし

G 知的財産権の出願・登録状況

(予定も含む)

1 特許取得

なし

2 実用新案登録

なし

3 その他

なし

厚生労働科学研究費補助金（食品安全確保研究事業）

II 分担研究報告書

1 1 食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究
暴露評価精密化係数の測定

分担研究者 加藤 保博
(財団法人 残留農薬研究所化学部)

厚生労働省科学研究費補助金(食品安全確保研究事業)

分担研究報告書

食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究 暴露評価精密化係数の測定

分担研究者 加藤保博 財団法人残留農薬研究所 化学部長

研究要旨

農産食品からの残留農薬の暴露量評価をより精緻なものとし、農作物中の残留農薬基準値の設定に役立てるため、摂取量の多い米、麦、大豆について、粳米または玄米の精米化と炊飯、小麦の製粉と製パン・製麺、大豆の豆乳化と豆腐製造過程における残留農薬の収支と調理加工係数を調査する。平成 15 年度においては、インスルホトン (DST) とホスファミトン (PPD) を対象農薬とし、米国と豪州で栽培および薬剤処理した。DST 残留量は DST と 5 種類の代謝物の合計量として GC/NPD 法で定量した。小麦および大豆中の DST 残留濃度は、米国 GAP の最大使用条件の 5 倍濃度で乳剤散布 (小麦) または粒剤として播種時に土壌処理 (大豆) した場合も玄麦中で 0 007 ppm, 大豆中で 0 003 ppm であった。玄麦中残留量の >80% は製粉工程で除去され、 $\leq 16\%$ が小麦粉 (60% 粉) に残留した。大豆中残留量の豆乳、おから、豆腐への移行率はそれぞれ、 $< 25\%$ 、 $< 16\%$ 、 $< 17\%$ であり、調理加工係数は小麦粉 ≤ 0.29 、おから < 0.074 、豆乳 < 0.037 、豆腐 < 0.074 であった。DST の理論的最大一日摂取量 (TMDI) は、国際残留基準による小麦と大豆からの摂取のみでも ADI の 489% (幼小児) となるか、小麦と大豆についての実残留量 (ただし、GAP 最大濃度の 5 倍濃度散布) の採用による推定一日摂取量 (EDI) で ADI の 14% に、さらに小麦粉と豆腐への加工係数を含めると $< 14\%$ にそれぞれ低下する。PPD の Z 体およびその N-脱エチル体の合計量として GC/NPD で定量した小麦、大豆、粳米中の PPD 残留濃度は散布濃度または散布回数に対応していた。粳米中残留量の大部分は脱穀により除去され、玄米には 2~5% が残留した。精米化で玄米中の残留量の約 60~70% が糠と共に除去され、白米には 23~53% が残った。玄米および白米の水洗と炊飯によっても PPD は消失し、炊飯玄米および炊飯白米にまで移行したのは玄米中残留量の 14~32% と 3.5~17% であった。小麦では、玄麦中残留量の >80% が非食用分画に除去され、1.7~8.9% が小麦粉に残った。全粒食パンには玄麦中残留量の 8.5~37% が残留したか、食パン、うどん、中華麺への移行率は $< 5\%$ であった。大豆から豆乳および豆腐への移行率はそれぞれ、 $\leq 11\%$ および $\leq 6\%$ であり (高濃度散布区)、調理加工係数は小麦粉 0.03~0.16、食パン、うどん、中華麺 < 0.05 、全粒パン 0.05~0.24、豆乳 < 0.031 、豆腐 ≤ 0.048 であった。PPD の国際残留基準 (穀粒 0.1 ppm) による TMDI は米と小麦のみで ADI の 228% (幼小児) となるか、これに粳米から玄米および玄麦から小麦粉への加工における移行率を適用すること

により、米と小麦の EDI で少なくとも ADI の 16%（幼小児）に低下すると算定される。

研究協力者

坂 真智子（財）残留農薬研究所
飯島 和昭（財）残留農薬研究所
西田 真由美（財）残留農薬研究所
狛 由紀子（財）残留農薬研究所
森本 奈津子（財）残留農薬研究所
長谷川 直美（財）残留農薬研究所

A 研究目的

残留農薬基準を設定するに当たり、ADI に基づいて日本型 EDI 方式による暴露量評価を行なう際に、一部の農薬については実際の残留量を考慮した暴露量評価のほか、非可食部の除去ならびに加工調理に伴う残留濃度の消長等の要因までを考慮することか必要となる。本研究では、残留農薬基準が未設定または見直しが計画されている農薬のうち、特に精密な暴露量評価が必要となることか推測されるもの数種を選択し、その主要な農産物について加工調理係数、可食部係数等のデータを収集・解析する。

対象とする農産物としては、摂取量の多い米、大豆、小麦とし、これらを国内と海外（米国および豪州）で栽培する。当該国において認可された使用条件（GAP）内で最大残留量となる散布条件または GAP で定められた最大使用濃度の 5 倍の濃度で処理し、収穫期試料を得る。米は玄米の精米化と炊飯までの過程の他、必要に応じて粉からの残留農薬濃度の消長を調べ、調理加工係数を算定する。小麦は玄麦から小麦粉まで、大豆は豆腐への加工調理における残留農薬の消長を調査する。当該農薬の小麦に対する国際残留基準または主要国の残留

基準が収穫後処理を含んで設定されている場合は、収穫後処理した試料についても同様な調査を行う。

平成 15 年度においては、対象農薬として浸透性有機リン殺虫剤のシスルホトンとホスファミトンを選んだ。シスルホトンは穀類（0.2ppm）、落花生（0.1ppm）、野菜（0.5ppm）、ばれいしょ（0.5ppm）など約 30 の農産品目に Codex 国際基準が設定されている。国内では水稻（収穫 50 日前まで 2 回散布）および大豆（収穫 60 日前まで 1 回）への適用が登録されているが、小麦への使用登録はない。ホスファミトンは日本では登録されていない殺虫剤で、穀類、野菜、果実など 20 以上の農産品目に国際基準が設定されていたが、メーカーが登録を維持しないことにしたため、2003 年の Codex 委員会において基準値を取り消すことか決定された。米国では 2002 年末までは使用が認められていたが、2003 年以降の使用は認められていない。一方、欧州の一部、東南アジア、中南米諸国では使用されている。両化合物の JMPR における ADI 値はシスルホトン 0.0003 mg/kg/day（1991 年）およびホスファミトン 0.0005 mg/kg/day（1986 年）である。この ADI と国際基準値および食品摂取量（平成 9 年～12 年平均）を基に国民平均および 6 歳までの幼小児に対する理論的 maximum daily intake (TMDI) を算出すると、その値はホスファミトンでは米と小麦のみで ADI の 113%（国民全体）～228%（幼小児）であり、またシスルホトンでは小麦と大豆のみで ADI の 216%（国民全体）～489%（幼小

児)となる。したがって、これらについては推定一日摂取量 (EDI) による精密な暴露量評価が必要となると推測されることより、この 2 剤を調査対象とした。

B 研究方法

1 作物試料の調製 作物栽培と農薬施用
米国の作物栽培専門会社エクセル社 (Excel Research Services Inc., 3021 West Dakota Avenue, Suite 110 Fresno, CA 923722, USA) を通して、米国およびオーストラリアの次の試験機関でシスルホトンまたはホスファミトンの製剤を散布した小麦、水稻籾米、および大豆を調製した。栽培条件の概要を表 1 に示し、詳細 (栽培報告書写し) は付表 1 に納めた。収穫後の試料はいずれも冷凍条件で輸送し、加工または分析時まで凍結保存した。

1.1 シスルホトン

すべて米国で栽培した。薬剤散布時期および収穫前使用禁止期間 (PHI) は米国における適正農業規範 (GAP) 内で最大残留量が得られる時期および最短の PHI とした。散布濃度は調査目的に合うよう、GAP 最大使用量の 5 倍濃度とした。

小麦 ノースダコタ州の Northern Plains Ag Research 社の圃場で、米国で一般的な 2 種類の品種の小麦 (春小麦) に Di-Syston 8 (85% 乳剤, ハイエル社) を、収穫前 30 日に 3.73 kg a.i./ha の割合で 1 回茎葉散布した。

大豆 アイオワ州の Bennett Ag Research 社の圃場で、米国で一般的な品種の大豆に、播種時 (収穫前 103 日) に Di-Syston 15% 粒剤 (ハ

イエエル社) を 0.373 kg a.i./100m の割合で土壌処理 (筋条撒き) または Di-Syston 8 (85% 乳剤) を開花初期 (収穫前 82 日) に 1 回散布処理した。

1.2 ホスファミトン

当初、大豆、水稻、小麦のすべてを米国で栽培する予定であったが、製剤の入手に手間取り、大豆と水稻は米国で、小麦 (春小麦) は豪州で栽培した。製剤は米国と豪州のどちらにおいてもキプロスの PREMIER CHEMICAL 社から入手した Dimecron 50SCW (50% 水溶剤) を使用した。薬剤散布量、散布時期、PHI は製剤メーカーから入手した使用条件および、JMPR の 1968 年 (FAO/PL 1968/M/ 9/1) の残留農薬評価、ならびに 1972 年の JMPR 報告 (WHO 残留農薬シリーズ 2) を参考にして決定した。

水稻 米国カリフォルニア州の Research 2000 社とアーカンソー州の Bennett Ag Research 社で、それぞれシャボニカ種とインティカ種の水稲を栽培し、それぞれ、1.5 kg a.i./ha の濃度で 1 回または 4 回散布した。PHI はいずれも 7 日とした。

大豆 米国アイオワ州の Bennett Ag Research 社の圃場で、米国で一般的な 2 品種の大豆に 1.0 kg a.i./ha と 5.0 kg a.i./ha の濃度で収穫 6 日前まで計 4 回散布した。

小麦 豪州ニューサウスウェールズ州の Agrisearch 社の相互に約 90 km 離れた 2 箇所の圃場で、オーストラリアで一般的な 2 種類の品種の小麦

(春小麦)に0.4 kg ai/haと2.0 kg ai/haの2濃度で収穫10日に1回散布した。

2 農薬および農薬代謝物標準品

2.1 シスルホトン (対象化合物 図1)

シスルホトン(純度92.0%), シスルホトンシスルホキシト (PSSO, 純度99.0%), シスルホトンシスルホン (PSSO₂, 純度95.0%), シメトンチオール (POS, 純度90.0%), シメトンチオールシスルホキシト (POSSO, 純度83.0%), シメトンチオールシスルホン (POSO₂, 純度99.0%), はいずれもDr Ehrenstorfer社(独)の農薬標準品を使用した。これらの標準品を正確に量りとりアセトンに溶解し、400 mg/L溶液に調製し、標準原液とした。

2.2 ホスファミトン (対象化合物 図2)

ホスファミトンは和光純薬工業の農薬分析標準品(純度98.6%, Z体対E対=70/30), N-テスエチルホスファミトン (N-DEP, Z体)は林純薬工業の農薬分析標準品(純度99.8%)を使用した。これらの標準品を正確に量りとりアセトンに溶解し、400 mg/L溶液に調製し、標準原液とした。

3 試薬

一般試薬および有機溶媒は特級品またはそれに準ずる等級のもの、または残留農薬試験用のものを使用した。水は、日本ミリポア リミテッド製のMilli Q純水製造装置で調製した高純度水を用いた。

多孔性ケイソウ土カラム CE1020 (Varian製)

フロリニルミニカラム Sep-Pak フロリニルカートリッジ, プラス (Waters製)

4 装置

天秤 メトラー精密天秤, Model PB 3002, AG245 (メトラー トレット製)

ホモンナイサー POLYTRON (KINEMATICA製)

精米機 QS 3 (東芝製)

米ときカノプ 貝印製

炊飯器 RCK 6DX (東芝製)

もみすり器 TR-200 (ケント科学研究所製)

豆乳メーカー マイコン電気豆乳メーカー (ツインハート工業製)

ホームヘーカリー PY D535 (ツインハート工業製)

超遠心粉碎機 ZM 100 (Retsch製)

ガスクロマトグラフ 6890/ChemStation (NPD) システム (Agilent Technologies製)

5 GC操作条件

5.1 シスルホトン

5.1.1 浸漬水試料

カラム Rtx-50 (Restek製), 内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm

温度 カラム 100°C 1 min 5°C/min・280°C, 注入口 250°C, 検出器 280°C

ガス流量 キャリアー (He) 10 mL/min, 空気 60 mL/min, 水素 2 mL/min

注入量 2 μL

5.1.2 浸漬水以外の試料

カラム INERTCAP5 (GLサイエンス製), 内径 0.53 mm, 長さ 15 m, 膜厚 2.0 μm

温度 カラム 70°C 1 min 5°C/min

260℃, 注入口 250℃, 検出器 280℃
ガス流量 キャリヤー (He) 10 mL/min,
空気 60 mL/min, 水素 2 mL/min
注入量 2 μL

5.2 ホスファミトン

5.2.1 食パン (60%製粉, 全粒粉) 試料

カラム Rtx 200 (Restek 製), 内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm
温度 カラム 100℃ 1 min 5℃/min-
270℃, 注入口 250℃, 検出器 280℃
ガス流量 キャリヤー (He) 10 mL/min,
空気 60 mL/min, 水素 2 mL/min
注入量 2 μL

5.2.2 食パン以外の試料

カラム Rtx-50 (Restek 製), 内径 0.53 mm,
長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm
温度 カラム 100℃ 1 min 5℃/min
270℃, 注入口 250℃, 検出器 280℃
ガス流量 キャリヤー (He) 10 mL/min,
空気 60 mL/min, 水素 2 mL/min
注入量 2 μL

6 加工調理および分析試料の調製

6.1 米

付表 2 に詳細を示すように, 粳米 (穀粒) を脱穀して玄米と粳殻に分離したのち, 精米し (玄米の 8%w/w を除去), 玄米と白米を炊飯した。粳米 (穀粒), もみ殻, 玄米 (脱穀), 白米, 糠 (精米処理), 水洗玄米, 玄米とき汁, 水洗白米, 白米とき汁 (水洗処理), 炊飯玄米, 炊飯白米 (炊飯処理) の計 11 種類を分析試料とした。

6.2 大豆

付表 3 に詳細を示すように, 大豆を水に浸したのち, 均質化し, 豆乳とおからに分離したのち, 加温した豆乳ににかりを加えて豆腐を調製した。大豆, 水浸漬大豆, 浸漬水, 豆乳, おから, 豆腐, 非凝固液 (調理加工処理) の計 7 種類を分析試料とした。

6.3 小麦

財団法人 穀物検定協会に委託して「食品分析法」(日本食品工業会, 食品分析法編集委員会編) に定められた小麦粉試験法に準拠してヒューラー式テストミルで製粉し, 大ふすま, 小ふすま, 60%粉 (小麦粉), 末粉に分別した。付表 4 に詳述する方法で, 60%粉を食パン, 中華麺王, うどん王に加工したほか, 小麦を単に粉碎した全粒粉も食パンに加工した。玄麦, 大ふすま, 小ふすま, 60%粉, 末粉 (一次加工, 製粉), 食パン (60%粉), 食パン (全粒粉), うどん王, 中華麺王 (二次加工, 調理加工) の計 9 種類を分析試料とした。各製粉加工品の生成重量比率は付表 5 の穀物検定協会による分析試験成績書の写しに含まれている。

7 分析方法

すべての試料とも 3 連で分析した。

7.1 試験液調製方法

7.1.1 シスルホトン

概要を付表 6 のフローシートに示す。ホモシナイサーにて均質化した試料 10 g を採取する。これに水 20 ml を加え, 室温で 30 分間放置する。アセトン 100 mL を加え, 30 分間振とう抽出し, 吸引ろ過する。残渣をアセトン 50 mL で洗浄し, ろ液を合わせる。ろ液をロータリーエバポレータ

一にて 40℃以下で減圧濃縮し、アセトンを留去する。ここに 塩化ナトリウム 5 g および水 100 mL を加え、シクロロメタン 50 mL で 2 回、各 5 分間振とう抽出する。有機層を分取して合わせ、無水硫酸ナトリウム 30 g を加えて脱水し、40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させる。ヘキサン 50 mL を加えて溶解し、アセトニトリル 40 mL で 2 回、各 5 分間振とう抽出する。アセトニトリル層を分取して合わせ、40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させる。これにアセトン 2 mL を加えて溶解し、20%硫酸マクネシウム溶液 3 mL および 16%過マンガン酸カリウム溶液 12 mL を加えて攪拌し、室温で時々攪拌しながら 30 分間放置する（酸化処理 シスルホトンスルホン PSSO₂ およびシメトンチオスルホン POSO₂ に収斂）。放置後、多孔性ケイソウ土カラムに反応液を移し、5 分間放置する。シクロロメタン 100 mL を 3 回に分けて（30+30+40 mL）流下して溶出する。溶出液を 40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させる。これをヘキサン 10 mL に溶解し、あらかじめヘキサン 10 mL で洗浄したフロリニルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/アセトン(95/5, v/v)混液 10 mL を流下して、流出液を捨てる。ヘキサン/アセトン(70/30, v/v)混液 20 mL を流下して、溶出液を分取する。溶出液を 40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とする。

7.1.2 ホスファミトン

概要を付表 7 のフローシートに示す。ホモンナイサーにて均質化した試料 10 g を採取する。これに水 20 mL を加えた後、アセトン 100 mL を加え、30 分間振とう抽出し、吸引ろ過する。残渣をアセトン 50 mL で洗浄し、ろ液を合わせる。アセトンを用いて、200 mL 定容とする。その 100 mL(試料 5 g 相当量)を分取し、水 200 mL および塩化ナトリウム 30 g を加え、酢酸エチル 100 mL で 2 回、各 5 分間振とう抽出する。有機層を分取して合わせ、無水硫酸ナトリウム 30 g を加えて脱水し、40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させる。

これに水 10 mL を加えて溶解し、多孔性ケイソウ土カラムに移す。さらに水 5 mL で容器内を洗い、洗液を同様に移し、5 分間放置する。ヘキサン 50 mL を 3 回に分けて（20+20+10 mL）流下させ、氏流出液を捨てる。次にシクロロメタン 120 mL を流下して、溶出液を分取する。溶出液を 40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させる。これをヘキサン 10 mL に溶解し、あらかじめヘキサン 10 mL で洗浄したフロリニルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/アセトン(95/5, v/v)混液 10 mL を流下して、流出液を捨てる。ヘキサン/アセトン(70/30, v/v)混液 20 mL を流下して、溶出液を分取する。溶出液を 40℃以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、最後は窒素気流を吹き付けて乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とする。

7.2 添加回収率測定

7.2.1 シスルホトン

標準原液を混合し、アセトンで希釈して、回収率測定用の添加混合溶液とした（ N -スルホトン+POS, PSSO+POSO, PSSO₂+POSO₂）。これを定量限界相当濃度とその数十倍の2段階の濃度で無処理区の各試料に添加し、分析した。

7.2.2 ホスファミトン

標準原液を混合し、アセトンで希釈して、回収率測定用の添加混合溶液とした。これを定量限界相当濃度とその数十倍の2段階の濃度で無処理区の各試料に添加し、分析した。

7.3 定量

7.3.1 N -スルホトン

検量線作成用標準溶液をGCに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に重量をとって、PSSO₂およびPOSO₂の検量線を作成した。この検量線より、試験溶液のPSSO₂およびPOSO₂の重量を求め、前者に係数0.896、後者に係数0.945を乗して、それぞれを N -スルホトンの重量に換算してその和を求め、試料中の残留濃度を算出した。

7.3.2 ホスファミトン

検量線作成用標準溶液をGCに注入し、縦軸にピーク面積、横軸に重量をとって、ホスファミトンおよびN-DEPの検量線を作成した。この検量線より、試験溶液のホスファミトンおよびN-DEPの重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。N-DEPの濃度に換算係数1.10を乗して、ホスファミトンとしての濃度を求め、ホスファミトンの濃度に加算した値を求めた。

7.4 数値処理

検出限界以上の測定値を有効な数値として各種計算に使用した。検出限界未満($< X$, nd)の値同士の合計量は検出限界値の合計値未満($< 2X$)と表示した。有効な数値(A)と検出限界未満($< X$)の合計値は $< (X+A)$ と表示した。

C 研究結果

1 シスルホトン

1.1 添加回収率および変動係数

表2に示すように、大豆およびその加工品各試料に0.02~0.2 ppm濃度で添加（高濃度）し、PSSO₂およびPOSO₂として測定した N -スルホトン、PSSO、PSSO₂、POS、POSO、およびPOSO₂の回収率は、いずれも72~101%の範囲内であった。また、0.0004~0.004 ppm添加（定量限界相当）の結果は、いずれも72~114%の範囲内であった。分析値の変動係数は、高濃度および定量下限相当濃度のいずれにおいても、また、PSSO、PSSO₂、POS、POSO、およびPOSO₂のいずれについても10%未満(0.6~9.9%)であった。

表3に示すように、小麦およびその加工品各試料に0.2~0.5 ppm（高濃度）および0.004~0.01 ppm（定量限界相当）の2濃度水準で添加した N -スルホトン、PSSO、PSSO₂、POS、POSO、およびPOSO₂の回収率は、いずれも高濃度添加で73~123%、定量限界相当濃度添加で81~127%の範囲内であった。分析値の変動係数は、高濃度および定量下限相当濃度のいずれにおいても、また、PSSO、PSSO₂、POS、POSO、およびPOSO₂のいずれにつ

いても10%未満(1.2~9.8%)であった。

1.2 大豆試料

表5に大豆加工調理における各生成物の重量をまとめた。100gの乾燥大豆から約212gのおから、570~580gの豆乳、236gの豆腐を得た。

表7と図3に各大豆試料の分析結果(残留濃度)と代表的なクロマトグラムをそれぞれ示した。調査したすべての大豆試料を通して、PSSO₂よりもPOSO₂の残留値の方が高かった。

加工品への移行率を表9に示す。水浸漬操作により、乾燥大豆試料中残留量(PSSO₂+POSO₂)の22%が浸漬水に溶出し、51%が浸漬大豆に残った。豆乳への移行率は<25%であり、おからおよび豆腐への移行率は<17%であった。

調理加工係数は表11に示すように、水浸漬大豆0.22、浸漬水0.059、豆腐およびおから<0.074、豆乳<0.037であった。出発原料である大豆での残留濃度が低かったため、豆腐に至る過程における各供試試料の濃度を得ることかできないものもあり、収支および調理加工係数について十分な結果を得る事が難しかった。

1.3 小麦試料

表6に製粉加工における生成物の重量分布を示す。玄麦重量の約57%が小麦粉(60%製粉)として回収された。表8と図4にそれぞれ、各小麦試料の分析結果(残留濃度)と代表的なクロマトグラムを示す。調査したすべての試料とも、PSSO₂とPOSO₂の検出濃度は同程度であった。

表10に示すように、製粉によって、玄

麦試料中の残留量の約80%以上かふすまおよび末粉中に除去され、食品に利用される60%製粉への移行率は<8.2~16%であった。

調理加工係数は表12に示すように、60%製粉で<0.14~0.29であったが、玄麦試料の残留濃度が低く(0.007ppm)、パン等の2次加工品については調査できなかった。品種による残留レベルおよび加工過程での分布の違いはほとんど無かった。

2 ホスファミトン

2.1 添加回収率および変動係数

表13~18に結果を示す。

米試料の各供試試料に定量限界相当の0.008~0.004ppmとその数十倍の0.04~0.5ppmの2濃度で添加したホスファミトンの回収率はそれぞれ、82~116%および70~94%の範囲であった。ホスファミトンと同一の2濃度で添加したNDEPの回収率は高濃度添加で74~117%、定量限界相当添加で75~105%であった。変動係数はホスファミトンとNDEPの定量限界相当と高濃度のいずれにおいても≤10%であり、回収率、変動係数ともに良好であった。

大豆試料の各供試試料に0.008~0.004ppm(定量限界相当)と0.1~0.5ppm(高濃度)の2濃度で添加したホスファミトンの回収率は70~101%および80~109%と良好であった。NDEPの添加回収率は0.1~0.5ppm添加(高濃度)で77~106%、0.0008~0.004ppm添加(定量限界相当)で75~105%であった。変動係数はホスファミトンとNDEPの定量限界相当と高濃度のいずれにおいても<10%であり、回収率、変動係数ともに良好であった。

小麦試料の各供試試料にと 0.004~0.005 ppm (定量限界相当) と 0.2~0.25 ppm (高濃度) の 2 濃度で添加したホスファミトンおよび *N*-DEP の添加回収率は、ホスファミトンでそれぞれ、79~115% および 80~110%、*N*-DEP では 84~118% および 73~104% であった。変動係数は高濃度で < 10%、定量下限相当で < 15% であり、回収率、変動係数ともに良好であった。

2.2 米試料

粳米の加工調理過程における各供試試料の生成重量を表 19 に、各米試料中の残留濃度を表 22 に、代表的なクロマトグラムを図 5 にそれぞれ示す。

シャボニカ米 (CA01) とインティカ米 (AR01) のいずれにおいても、粳米およびその加工品等における残留濃度は 1.5 kg/ha の 4 回散布区 (Plot3) の方が 1.5 kg/ha の 1 回散布区 (Plot2) よりも高濃度であり、処理量に比例していた。すべての試料を通して、検出されたホスファミトン残留量 (ホスファミトン + *N*-DEP) の 9 割以上は未変化のホスファミトンによるものであった。

加工品への移行率を表 25 にまとめた。脱穀処理によって、粳米中残留量の 2~5% が玄米に移行した。脱穀過程の収支は AR01 試料 / Plot2 を除いて約 79~130% であった。AR01 / Plot2 試料では 53% と不良であったが、これは、もみすり器による脱穀処理で同試料については粳と玄米を明確に分別することか出来ず、玄米の破損を生じ、粳部分に玄米粉末が附着し、『粳』が低濃度となったことによる。精米工程においては、玄米中残留量の 58~73% が非可

食部である糠に除去され、23~53% が白米に残った。水洗により、玄米の場合は約 40% が、白米の場合は CA01 Plot3 を除いて、26~55% が除去された。玄米とき汁の大部分および白米とき汁の 1 例が計算値 (玄米と水洗玄米中量の差) よりも高い値を示し、収支が合わない結果となったが、これは、玄米および白米の破片かとき汁に混在したためと考えられる。

炊飯により、玄米では水洗玄米中残留量の約 40~85% が消失し、玄米中の 23~58% が炊飯玄米に残った。白米でも、水洗白米中残留量の約 50~85% が消失し、玄米中の 21~53% が炊飯白米に残った。以上のように炊飯工程における減少率は玄米と白米間で差は認められなかった。

表 28 に調理加工係数を示す。玄米から糠への調理加工係数については、農薬処理 (Plot2 と Plot3, 単回処理と反復処理) の違いよりも品種 (AR01 はインティカ種, CA01 はシャボニカ種) の違いによる影響の方が大きく、水洗白米、炊飯白米、炊飯玄米への加工係数はその逆の傾向が伺える。恐らく、ホスファミトンは浸透性農薬であることから、反復処理区の方が米のより内部にまで農薬が分布していて、影響を受けにくいのであろう。

2.3 大豆試料

加工調理における各供試試料の生成重量を表 20 に、大豆とその加工試料中の残留濃度を表 23 に、代表的なクロマトグラムを図 6 にそれぞれ示す。また、表 26 に大豆中残留量の加工品への移行率を、表 29 に調理加工係数をそれぞれまとめた。

出発原料である大豆中の残留濃度は低

用量散布区 (Plot2, 1kg a₁/ha, 4回) よりも高用量散布区 (Plot3, 5 kg a₁/ha, 4回) の方が約 8 倍高濃度であったか、最高でも 0.08 ppm (ホスファイトン 0.076 ppm + NDEP 0.007 ppm) であり、豆腐に至る過程の各試料の多くて定量下限未満の濃度となった。このため、適切な収支および調理加工係数を得るのは難しいか、高用量試料の分析結果からは、豆乳および豆腐への移行率はそれぞれ、<22%、12%と判断される。

2.4 小麦試料

表 21 に加工調理における各供試試料の生成重量を、表 24 に小麦とその加工試料中の残留濃度を、図 7 に代表的なクロマトグラムを、そして表 27 に加工品への移行率をそれぞれ示す。NDEP は調査した全試料を通して、不検出かホスファイトン検出量の<5%であった。

玄麦中の残留量は 2 品種、2 種散布量による調査で、低用量散布区 (Plot2, 0.4 kg a₁/ha, 1回) では 0.02~0.14, 高用量散布区 (Plot3, 2.0 kg a₁/ha, 1回) で 0.1~0.46 ppm であり、残留濃度は散布濃度にほぼ比例していた。

製粉過程において、玄麦中残留量の約 80%以上かふすまおよび末粉と共に除去され、食用部位である 60%製粉(小麦粉)に残留したのは玄麦中残留量の 1.7~8.9%であった。玄麦中残留量の約 60~75%が全粒パンへの製パンによって消失し、全粒パンに 23~37%が残った。60%製粉から作った食パンには玄麦中残留量の 1~<15%が移行し、うどんおよび中華麺にも同程度 (玄麦

中残留量の約 2~<13%) が移行した。

食パンおよび麺類に関しては、玄麦試料の残留濃度による相違は認められなかった。

調理加工係数を表 30 に示す。60%製粉の調理加工係数は 0.030~0.16 であった。2 次加工品については、調理加工係数は玄麦中濃度か 0.1~0.5 ppm の範囲で変わってもほとんど影響されず、試験場所および区画による差も認められなかった。玄麦試料の残留濃度か低かった NSW01 Plot2 試料は 2 次加工品の係数を求めることはできなかった。

D 考察

1 分析法

1.1 シスルホトン

1.1.1 測定機器の選択

本化合物の Codex 基準の残留物定義に含まれるシスルホトン、シスルホトノスルホキント (PSSO), シスルホトノスルホノ (PSSO₂) およびシメトンチオル (POS), シメトンチオルスルホキント (POSSO), シメトンチオルスルホン (POSO₂) を直接測定する方法を検討したか、LC/MS/ESI および LC/MS/APCI の正イオン化モードにおいてはシスルホトンおよび POS を良好に検出することかできなかった。また、GC/MS および GC/NPD においては、PSSO および POSO を検出することかできなかった。このため各々を単独に測定することは困難であると判断し、過マンガン酸カリウム溶液を用いて酸化処理により、ノスルホトノスルホノおよびシメトンチオルスルホンに収斂して測定する環境庁告示法²⁾に従うことにした。

1 1 2 溶媒留去時における損失

溶媒を留去する際に乾固させると、回収率が低下した。このため、溶媒留去の際には約 1 mL を残し、最後は窒素気流下で留去することとした。

1 2 ホスファミトン

1 2 1 分析法

告示法等参考となる分析方法が無かったため、独自に検討した。アセトン抽出、酢酸エチルへの分配、多孔性ケイソウ土カラムおよびフロリニルミニカラムによる精製、GC/NPD による定量によって良好な結果を得ることができたので、この方法を採用した。

1 2 2 水膨潤放置による回収率の低下

大豆試料 (CA01-Plot 3) を用いて、試料 20 g に水 20 mL を加えた後、直ちにアセトン 100 mL を加えたもの (A)、水を加えた後、室温にて 30 min (B) および 120 min (C) 放置してからアセトンを加えたものを分析し、結果を比較した。水を加えて室温放置したものの検出値は、放置しなかった試料の分析値の 70~86% であった。この結果から水による膨潤操作後に放置はしないこととした。

1 2 3 アセトン抽出後の濃縮操作による回収率の低下

水浸漬大豆およびおから試料に水を加えた後、アセトンで抽出した抽出液を減圧濃縮すると回収率が低下する傾向を認められた。この結果から、抽出後は濃縮操作をせずに抽出液の半量を分取し、酢酸エチルへ

分配する方法を検討し、良好な結果を得ることができたので、これを採用した。

1 2 4 測定機器の選択

ホスファミトンおよび NDEP の UV 吸収スペクトルを測定した。ホスファミトンには UV 吸収は認められず、NDEP は 230 nm に微弱な UV 吸収が認められた。LC/MS/ESI の正イオン化モードにおいてホスファミトンはフラクメンター電圧 100V で M⁺ (m/z 300) を、NDEP はフラクメンター電圧 125V で M⁺ (m/z 272) を検出することができた。しかしながら、検出感度および夾雑物の影響によるイオン化の変動等により、再現性の高い定量が難しいことが判明したため、採用しなかった。GC/MS による測定においては検出感度 GC/NPD に比較して低かったため、最終的には GC/NPD での測定を採用した。

1 2 5 測定対象化合物

ホスファミトンは Z 体と E 体の 70/30 混合物であり、Codex 基準の残留物定義には Z 体と E 体およびその N-脱エチル体 (NDEP) が含まれる。しかしながら、NDEP の E 体標準品は入手できず、分析対象から外した。当調査で採用した GC 条件において、ホスファミトンの Z 体と E 体、NDEP の Z 体の検出・分離は良好であった。しかしながら、試料からの夾雑物による妨害ピークがホスファミトン E 体と同一保持時間に出現し、そのピークを完全に分離することができなかった。このため、本来ならばホスファミトンおよび NDEP のそれぞれの Z 体および E 体、計 4 化合物の含量値を求めるところであるか、ホスファ