

前処理し均質化した試料 10 g (糠は前処理せず 2 g, 炊飯玄米および炊飯白米は前処理せず 20 g, 浸漬大豆および豆腐は 20 g, 豆乳は前処理せず 20 mL, 大ふすまおよび小ふすまは前処理せず 5 g) を採取する。これに 0.25 mol/L 塩酸 150 mL およびガラスビーズを加え 1 時間加熱還流抽出を[マントルヒーター, 90V (約 10 分間) →沸騰後 50V]し, 冷却管を 0.25 mol/L 塩酸 30 mL で洗浄し抽出液と合わせる。吸引ろ過をし, 残渣を 0.25 mol/L 塩酸 50 mL で洗浄し, ろ液を合わせる。これに塩化ナトリウム 60 g を加えヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 100 mL, 50 mL 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 50 g を加えて脱水し, 40°C 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/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 10 mL を 2 回に分けて (5+5 mL) 加え溶解し, あらかじめヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 5 mL 洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 10 mL を流下し, 保持および溶出画分を全取する。溶出液を 40°C 以下で減圧濃縮して約 1 mL とし, 窒素気流を吹きつけ乾固させる。ヘキサン/酢酸エチル (60:40, v/v) 混液 6 mL を 2 回に分けて (3+3 mL) 加え溶解し, あらかじめヘキサン/酢酸エチル (60:40, v/v) 混液 5 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (60:40, v/v) 混液 20 mL を流下して, 溶出液を分取する。溶出液を 40°C 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乾固させ, アセトンに溶解して試験溶液と

した。

7.1.2.2. 玄米とぎ汁, 白米とぎ汁, 浸漬水および非凝固液

試料 50 mL を採取する。これに水 50 mL および塩化ナトリウム 30 g 加え, ヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 100 mL, 50 mL 各 5 分間で振とう抽出する。有機層を分取して合わせ, 無水硫酸ナトリウム 50 g を加えて脱水し, ロータリーエバポレーターを用いて 40°C 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乾固させる。これにヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 10 mL を 2 回に分けて (5+5 mL) 加え溶解し, あらかじめヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 10 mL を流下して, 保持および溶出画分を全取する。溶出液を 40°C 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乾固させ, アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.2.3. うどん玉および中華麺玉

試料 10 g を採取し, これに 0.25 mol/L 塩酸 100 mL を加え, ホモジナイザーで研磨均一化し, シャフトに付着した試料を 0.25 mol/L 塩酸 20 mL で洗い, 洗液を合わせる。これに 0.25 mol/L 塩酸 30 mL およびガラスビーズを加え 1 時間加熱還流抽出を[マントルヒーター, 90V (約 10 分間) →沸騰後 50V]し, 冷却管を 0.25 mol/L 塩酸 30 mL で洗浄し抽出液と合わせる。吸引ろ過をし, 残渣を 0.25 mol/L 塩酸 50 mL で洗浄し, ろ液を合わせる。これに塩化ナトリウム 60 g を加えヘキサン/酢酸エチル

(50:50, v/v) 混液 100 mL, 50 mL 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 50 g を加えて脱水し、40°C 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/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 10 mL を 2 回に分けて (5+5 mL) 加え溶解し、あらかじめヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 5 mL 洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (50:50, v/v) 混液 10 mL を流下し、保持および溶出画分を全取する。溶出液を 40°C 以下で減圧濃縮して約 1 mL とし、窒素気流を吹きつけ乾固させる。ヘキサン/酢酸エチル (60:40, v/v) 混液 6 mL を 2 回に分けて (3+3 mL) 加え溶解し、あらかじめヘキサン/酢酸エチル (60:40, v/v) 混液 5 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (60:40, v/v) 混液 20 mL を流下して、溶出液を分取する。溶出液を 40°C 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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.3. クレトジム

概要を図 2-3 のフローシートに示す。

7.1.3.1. 大豆, 浸漬大豆, 豆腐, おから, 豆乳

試料 20g (豆乳 20 mL) 三角フラスコにはかりとり、メタノール/水 (1:1, v/v) 混液を 100 mL 加え、30 分間振とうしたのち、ガラス繊維ろ紙を敷きセライトを適量重ねた桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣を同混液 50 mL で洗い、同様にろ過した。ろ液を合わ

せ同混液で 180 mL 定容とし、その 90 mL (試料 10g 相当量) を取り、40°C 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。これを水 15 mL で溶解し、酢酸 0.5 mL を加えて、多孔性ケイソウ土カラムに移し、5 分間放置する。酢酸エチル/ヘキサン (1:1, v/v) 混液 150 mL を 20 mL と 130 mL に分けて流下して溶出する。40°C 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。これをジクロロメタン 25 mL で溶解し、3 mol/L 硫酸 1 mL, 1% m-クロロ過安息香酸/ジクロロメタン溶液 5 mL を加え、50°C の水浴中に 1 分間放置し、クレトジム (CL) およびクレトジムスルホキシド (CLSO) を CLSO₂ に交換する。その後、10% チオ硫酸ナトリウム水溶液を 30 mL 加え、3 分間振とう反応を停止した。10% 塩化ナトリウム水溶液 80 mL およびジクロロメタン 20 mL を加えて 5 分間振とうした後、ジクロロメタン層に無水硫酸ナトリウム 50 g を加えて脱水し、ジクロロメタン 50 mL で洗いこむ。40°C 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/酢酸エチル (2:1, v/v) 混液 5 mL に溶解し、あらかじめアセトン 10 mL および 0.2% 酢酸/ヘキサン溶液 20 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに移し流下する。ヘキサン/酢酸エチル (2:1, v/v) 混液 35 mL を 5 mL と 30 mL に分けて流下し、流出液を捨てた。次にヘキサン/アセトン (6:1, v/v) 混液 20 mL を流下して流出液を捨てた。最後にヘキサン/アセトン (2:1, v/v) 混液 30 mL を流下して溶出液を分取した。40°C 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。これを酢酸エチル 5 mL に溶解し、あらかじめ酢酸エチル 5 mL で洗浄したアルミナミニカラムに移し流下する。酢酸エチル 15 mL を 5 mL と 10 mL に分けて流下し、流出液を捨てた。次に酢酸エチル/メタノール (9:1, v/v) 混液 60 mL を流下し、溶出液を分取した。40°C 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。

7.1.3.2. 浸漬水

試料 20 mL 三角フラスコにはかりとり、酢酸 0.5 mL を加えて、多孔性ケイソウ土カラムに移し、5 分間放置する。酢酸エチル/ヘキサン (1:1, v/v) 混液 150 mL を 20 mL と 130 mL に分けて流下して溶出する。40°C 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。これをジクロロメタン 25 mL で溶解し、3 mol/L 硫酸 1 mL, 1% m-クロロ過安息香酸/ジクロロメタン溶液 5 mL を加え、50°C の水浴中に 1 分間放置し、クレトジム (CL) およびクレトジムスルホキシド (CLSO) を CLSO₂ に交換した。その後、10%チオ硫酸ナトリウム水溶液を 30 mL 加え、3 分間振とう反応を停止した。10%塩化ナトリウム水溶液 80 mL およびジクロロメタン 20 mL を加えて 5 分間振とうした後、ジクロロメタン層に無水硫酸ナトリウム 50g を加えて脱水し、ジクロロメタン 50 mL で洗いこむ。40°C 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/酢酸エチル (2:1, v/v) 混液 5 mL に溶解し、あらかじめアセトン 10 mL および 0.2%酢酸/ヘキサン溶液 20 mL で洗浄したシリカゲルミニカラムに移

し流下する。ヘキサン/酢酸エチル (2:1, v/v) 混液 35 mL を 5 mL と 30 mL に分けて流下し、流出液を捨てた。次にヘキサン/アセトン (6:1, v/v) 混液 20 mL を流下して流出液を捨てた。最後にヘキサン/アセトン (2:1, v/v) 混液 30 mL を流下して溶出液を分取した。40°C 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。これを酢酸エチル 5 mL に溶解し、あらかじめ酢酸エチル 5 mL で洗浄したアルミナミニカラムに移し流下する。酢酸エチル 15 mL を 5 mL と 10 mL に分けて流下し、流出液を捨てた。次に酢酸エチル/メタノール (9:1, v/v) 混液 60 mL を流下し、溶出液を分取した。40°C 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。

7.1.4. エスファンバレレート

概要を図 2-4 のフローシートに示す。

7.1.4.1. 大豆

前処理し均質化した試料 10 g を採取し、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 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、ロータリーエバポレーターを用いて 40°C 以下で減圧濃縮し、アセトンを留去する。この濃縮液をあらかじめアセトニトリル、水各 5 mL で前処理を施した C₁₈ ミニカラムに流下する。次に水/アセトニトリル (70:30, v/v) 混液 5 mL で洗浄し、1 分間吸引乾燥を行った後アセトニトリル 8 mL を流下して、溶出液を分取する。溶出液を 40°C 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 10 mL を 2 回に分けて (5+5 mL) 加え溶解し、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (90:10, v/v) 混液 15 mL を流下し、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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.4.2. 浸漬大豆, 豆腐, 豆乳およびおから

前処理し均質化した試料 10 g (豆乳は前処理せず) を採取する。これにアセトン 100 mL 加え (おからは水 10 mL を加えた後), 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、ロータリーエバポレーターを用いて 40℃以下で減圧濃縮し、アセトンを留去する。この濃縮液をあらかじめアセトニトリル, 水各 5 mL で前処理を施した C₁₈ ミニカラムに流下する。次に水/アセトニトリル (70:30, v/v) 混液 5 mL で洗浄し、1 分間吸引乾燥を行った後アセトニトリル 8 mL で流下して、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。ヘキサン 10 mL を 2 回に分けて (5+5 mL) 加え溶解し、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (90:10, v/v) 混液 15 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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.4.3. 浸漬水および非凝固液

試料 20 mL を採取する。これに水 80 mL および塩化ナトリウム 20 g 加え、ヘキサン 80 mL で 2 回、各 5 分間振とう抽出する。ヘキサン層を分取して合わせ、無水硫酸ナトリウム 50 g を加えて脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて 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乾固させる。ヘキサン 10 mL を 2 回に分けて (5+5 mL) 加え溶解し、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/酢酸エチル (90:10, v/v) 混液 15 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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.5. マラチオン

概要を図 2-5 のフローシートに示す。

7.1.5.1. 玄米, 白米, 水洗玄米, 水洗白米および糠

前処理し均質化した試料 10 g (糠は前処理せず 2 g) を採取し、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 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、ロータリーエバポレーターを用いて 40℃以下で減圧濃縮し、アセトンを留去する。この濃縮液をあらかじめアセトニトリル, 水各 5 mL で前処理を施した C₁₈ ミニカラムに流下する。次に水/アセトニトリル (80:20, v/v) 混液 5 mL で洗浄し、1 分間吸引乾燥を行った後、アセトニトリル

ル 10 mL を流下して、溶出液を分取する（糠は C₁₈ ミニカラム下部に NH₂ ミニカラムを接続）。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。ヘキサン 10 mL を 2 回に分けて（5+5 mL）加え溶解し、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/アセトン（90:10, v/v）混液 30 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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.5.2. 炊飯玄米および炊飯白米

試料 20 g を採取する。これに水 10 mL, アセトン 80 mL 加え、ホモジナイザーで研磨均一化し、シャフトに付着した試料をアセトン 20 mL で洗い、洗液を合わせ、20 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、ロータリーエバポレーターを用いて 40℃ 以下で減圧濃縮し、アセトンを留去する。この濃縮液をあらかじめアセトニトリル、水各 5 mL で前処理を施した C₁₈ ミニカラムに流下する。次に水/アセトニトリル（80:20, v/v）混液 5 mL で洗浄し、1 分間吸引乾燥を行った後アセトニトリル 10 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。ヘキサン 10 mL を 2 回に分けて（5+5 mL）加え溶解し、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/アセトン（90:10, v/v）混液 30 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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.5.3. 玄米とぎ汁および白米とぎ汁

試料 50 mL を採取する。これに水 50 mL および塩化ナトリウム 10 g 加え、ヘキサン 100 mL で 2 回、各 5 分間振とう抽出する。ヘキサン層を分取して合わせ、無水硫酸ナトリウム 50 g を加えて脱水し、ロータリーエバポレーターを用いて 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乾固させる。ヘキサン 10 mL を 2 回に分けて（5+5 mL）加え溶解し、あらかじめヘキサン 5 mL で洗浄したフロリジルミニカラムに移し流下する。次にヘキサン/アセトン（90:10, v/v）混液 30 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乾固させ、アセトンに溶解して試験溶液とした。

7.1.6. マンゼブ

概要を図 2-6 のフローシートに示す。

7.1.6.1. 玄米、玄麦、大ふすま、小ふすま、および食パン（全粒粉）

試料 5 g（玄米、玄麦、食パンは前処理して均質化したもの）を採取し、これに EDTA - システイン溶液 35 mL, クロロホルム 15 mL を加え、ホモジナイザーで 2 分間磨砕均一化し、シャフトに付着した試料を水 3 mL で洗い、洗液を合わせる。遠心分離（1000g, 20℃, 5 分間）した後、上澄みを分取し、0.4mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液 2.5 mL を加え、

6 mol/L 塩酸で pH7.5~7.8 (約 pH7.7) に調整する。水で 50 mL に定容し、そのうちの 10 mL (試料 1g 相当量) を分取し、0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル/ヘキサン(1:3, v/v) 10 mL と混合し、5 分間手振り振とうする。これを多孔性ケイソウ土カラムに移し、10 分間放置する。受器のナスフラスコにシステイン飽和アセトニトリル溶液 5 mL を入れておく。0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル/ヘキサン(1:3, v/v) 60 mL を 3 回に分けて (20+20+20 mL) 流下して溶出する。溶出液をロータリーエバポレーターを用いて 40°C 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。システイン飽和アセトニトリル溶液に溶解して試験溶液とする。

7.1.6.2. 末粉, 60%粉, うどん玉, 中華麺玉, 食パン (60%粉)

試料 5 g (食パンは前処理して均質化したもの) を採取し、これにシステイン-EDTA 溶液 35 mL を加え、ホモジナイザーで 2 分間磨砕均一化 (末粉, 60%粉はこの操作は行わない) し、シャフトに付着した試料を水 3 mL で洗い、洗液を合わせる。遠心分離 (1000g, 20°C, 5 分間) した後、上澄みを分取し、0.4 mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム溶液 2.5 mL を加え、6 mol/L 塩酸で pH7.5~7.8 (約 pH7.7) に調整する。水で 50 mL に定容し、そのうちの 10 mL (試料 1g 相当量) を分取し、0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル/ヘキサン (1:3, v/v) 10 mL と混合し、5 分間手振り振とうする。これを多孔性ケイソウ土カラムに移し、20 分間放置する。受器のナ

スフラスコにシステイン/アセトニトリル溶液 5 mL を入れておく。0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル/ヘキサン (1:3, v/v) 60 mL を 3 回に分けて (20+20+20 mL) 流下して溶出する。溶出液をロータリーエバポレーターを用いて 40°C 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。システイン/アセトニトリル溶液に溶解して試験溶液とする。

7.1.7. ETU

概要を図 2-7 のフローシートに示す。

7.1.7.1. 玄米, 末粉, 60%粉,

うどん玉, 中華麺玉, 玄麦, 大ふすま, 小ふすま, および食パン (60%粉, 全粒粉)

試料 10 g (前処理して均質化した玄米, 末粉, うどん玉, 中華麺玉, 食パン等), もしくは 5 g (玄麦, 大ふすま, 小ふすま) を採取し、これに水 20 mL を加え、30 分間放置する。L-システイン塩酸塩一水和物 2 g, フッ化カリウム 15 g, メタノール 80 mL を加え、ホモジナイザーで 1 分間磨砕均一化し、シャフトに付着した試料をメタノール 5 mL で洗い、洗液に合わせる。30 分間振とう抽出し、吸引ろ過する。残渣をメタノール 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ーを用いて 40°C 以下で減圧濃縮し、メタノールを留去する。ヘキサン 50 mL を加え、5 分間振とう抽出する。再び吸引ろ過し、残渣を水 5 mL, ヘキサン 5 mL で洗浄し、ろ液を合わせる。水層を分取し、水で 50 mL に定容し、そのうちの 20 mL (試料 4g 相当, もしくは試料 2g 相当量) を分取した。

ここに 1%塩化アンモニウム溶液 1 mL, 5 mol/L 水酸化ナトリウムを加え pH8~9 に調整する。これを多孔性ケイソウ土カラムに移し, 15 分間放置する。ジクロロメタン 100 mL を 3 回 (10+10+10 mL) と 70 mL に分けて流下して溶出する。溶出液に 2% ジエチレングリコール/アセトン を 0.5 mL を加えて 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。水/メタノール (98:2, v/v) に溶解して試験溶液とする。

7.2. 添加回収率測定

無処理区原料試料およびそれから得た各加工試料に定量下限相当を含む 2 種濃度で, 以下に示す添加混合溶液を添加し, 3 反復で 7.1 項に示した全操作を行い, 7.3 項の方法で定量した。

7.2.1. カルボフラおよび 3-keto-カルボフラン

標準原液を混合し, アセトンで希釈して, 回収試験用の添加混合溶液とした。

7.2.2. エスフェンバレレートおよびマラチオン

標準原液を, アセトンで希釈して, 回収試験用の添加溶液とした (単独)。

7.2.3. マンゼブ

標準原液を, システイン-EDTA 溶液で希釈して, 回収試験用の添加溶液とした。

7.2.4. ETU

標準原液を, メタノールで希釈して, 回収試験用の添加溶液とした。

7.3. 定量

7.3.1. カルボフラン, 3-keto-カルボフランおよび 3-OH-カルボフラン

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, カルボフラン, 3-keto-カルボフランおよび 3-OH-カルボフランの検量線を作成した。この検量線より, 試験溶液のカルボフラン, 3-keto-カルボフランおよび 3-OH-カルボフラン, の重量を求め, 試料中のそれぞれの残留濃度を算出した。

3-keto-カルボフランおよび 3-OH-カルボフランの残留濃度にそれぞれ係数 0.94, 0.93 を乗じてカルボフランの濃度に換算し, その和を試料中の残留濃度とした。

7.3.2. エスフェンバレレートおよびマラチオン

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, エスフェンバレレートおよびマラチオンの検量線を作成した。この検量線より, 試験溶液のエスフェンバレレートおよびマラチオンの重量を求め, 試料中の残留濃度を算出した。

7.3.3. クレトジム

検量線作成用標準溶液を HPLC に注入し, 縦軸にピーク面積, 横軸に重量をとって, クレトジムスルホンの検量線を作成した。この検量線より, 試験溶液のクレトジムスルホンの重量を求め, 係数 0.918 を乗じてクレトジムの重量に換算し, 試料中の残留濃度を算出した。

7.3.4. マンゼブおよび ETU

検量線作成用標準溶液を HPLC に注入し、縦軸にピーク面積、横軸に重量をとって、マンゼブおよび ETU の検量線を作成した。この検量線より、試験溶液のマンゼブおよび ETU の重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

ETU の残留濃度に係数 2.65 を乗じてマンゼブの濃度に換算し、その和を試料中の残留濃度とした。また、マンゼブの濃度を係数 1.77 で割って、二硫化炭素の濃度も求めた。

7.4. 数値処理

加工係数は、加工品中の対象農薬濃度を原料農産物中の当該農薬の濃度で除して算出した。原料農産物から加工品への移行率は、次式から算出した。移行率 = [原料農産物からの当該加工品の生成比率 (重量比)] × [加工品中濃度] / [原料農産物中の濃度]。これは、[原料農産物からの当該加工品の生成率] × [加工係数] に相当する。

上記を含む各種の計算には、検出限界以上の測定値を有効な数値として使用した。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. カルボフラン

1.1. 添加回収率および変動係数

表 2~10 に結果を示す。以下に示すように、カルボフラン、3-keto-カルボフラン、3-OH-カルボフランの 3 成分とも、各 2 濃度での添加回収率および変動係数の結果は

調査した試料で良好であった。

米およびその加工品各試料に 0.04~1.0 ppm 濃度で添加したカルボフランの回収率は、いずれも 96~110% の範囲内であった。また、定量限界に相当する 0.002~0.01 ppm 添加の結果は、いずれも 85~111% の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10% 未満 (0.6~4.4%) であった。0.04~1.0 ppm 濃度で添加した 3-keto-カルボフランの回収率は、いずれも 87~110% の範囲内であった。また、定量限界に相当する 0.002~0.01 ppm 添加の結果は、いずれも 95~117% の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10% 未満 (0.5~6.1%) であった。0.04~1.0 ppm 濃度で添加した 3-OH-カルボフランの回収率は、いずれも 83~106% の範囲内であった。また、定量限界に相当する 0.002~0.01 ppm 添加の結果は、いずれも 91~108% の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10% 未満 (0.6~6.5%) であった。

大豆およびその加工品各試料に 0.2 ppm 濃度で添加したカルボフランの回収率は、いずれも 78~114% の範囲内であった。また、定量限界に相当する 0.002~0.008 ppm 添加の結果は、いずれも 78~119% の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10% 未満 (1.3~5.7%) であった。0.2 ppm 濃度で添加した 3-keto-カルボフランの回収率は、いずれも 70~118% の範囲内であった。また、定量限界に相当する 0.002~0.008 ppm 添加の結果は、いずれも

75~117%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても10%未満(0.7~9.3%)であった。0.04~0.2 ppm 濃度で添加した3-OH-カルボフランの回収率は、いずれも79~112%の範囲内であった。また、定量限界に相当する0.002~0.01 ppm 添加の結果は、いずれも81~117%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても10%未満(0.5~9.1%)であった。

小麦およびその加工品各試料に0.2~0.4 ppm 濃度で添加したカルボフランの回収率は、いずれも95~119%の範囲内であった。また、定量限界に相当する0.0082~0.02 ppm 添加の結果は、いずれも858~116%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても10%未満(1.0~5.4%)であった。0.2~0.4 ppm 濃度で添加した3-keto-カルボフランの回収率は、いずれも73~117%の範囲内であった。また、定量限界に相当する0.008~0.02 ppm 添加の結果は、いずれも71~120%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても10%未満(0.9~9.7%)であった。0.2 ppm 濃度で添加した3-OH-カルボフランの回収率は、いずれも73~119%の範囲内であった。また、定量限界に相当する0.01 ppm 添加の結果は、いずれも72~118%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても10%未満(0.5~8.8%)であった。

1.2. 米試料

全試料において、3-keto-カルボフランは検出されず、3-OH-カルボフランはカルボフランと同程度のレベルで検出された。

表18に加工調理における各生成物の重量をまとめた。100gの玄米から約90gの白米を得た。

表25, 26, 27と図3に各米試料の分析結果(残留濃度)と代表的なクロマトグラムを、また、加工品への移行率を表40, 41に、加工係数を表51, 52にそれぞれ示す。

処理濃度が5倍異なることによって玄米中濃度(総カルボフラン、以下同様)はAR01区で3倍以上、CA01区では16倍以上の差が生じた。

5X区(AR01-Plot2, CA01-Plot5)では精米によって、玄米中残留量の53~68%が糠に移行し、30~39%が白米に残った。水洗により白米中残留量はさらに減少した。炊飯工程では玄米の残留量は消失し、炊飯玄米まで移行したのは玄米残留量の<49%であった。5X区(CA01-Plot5)の水洗白米および炊飯白米の加工係数はそれぞれ0.19, <0.038, 水洗玄米および炊飯玄米の加工係数はそれぞれ0.56, <0.038であった。1X区(AR02-Plot2, CA01-Plot6)は出発原料である玄米中の残留濃度が低かったため、収支および加工係数について十分な結果を得られなかった。

1.3. 大豆試料

全試料において、3-keto-カルボフランは検出されず、3-OH-カルボフランはカルボフランと同程度のレベルで検出された。

処理濃度が5倍異なることによって乾燥大豆中濃度(総カルボフラン、以下同様)

には AR02 区で 10 倍以上, IA01 区で 20 倍以上の差が生じた。

表 19 に大豆加工調理における各生成物の重量をまとめた。100 g の乾燥大豆から約 230 g のおから, 615~700 g の豆乳, 175~200 g の豆腐を得た。

表 28.29.30 と図 4 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す。

表 42, 43 に加工品への移行率を示す。5X 区 (AR02-Plot15) では水浸漬操作により, 乾燥大豆中残留量の <4.4% が浸漬水に溶出し, 55% が浸漬大豆に残った。続く豆乳とおからへの分離とにがりによる凝固化では, 乾燥大豆中残留量の <20% がおからに残り, 29% が豆腐にまで移行した。また 5X 区 (IA01-Plot18) では水浸漬操作により, 乾燥大豆残留量の大部分が浸漬大豆に残った。続く豆乳とおからへの分離とにがりによる凝固化では乾燥大豆中の残留量の 15% がおからに残り, 11% が豆腐にまで移行した。

加工係数 (5X 区) は表 53, 54 に示すように, AR02-Plot15 では水浸漬大豆 0.26, 豆腐 0.11, IA01-Plot18 では水浸漬大豆 0.40, 豆腐 0.049 であった。1X 区 (AR02-Plot14, IA01-Plot18) では出発原料である大豆の残留濃度が低かったため, 豆腐に至る過程の全ての試料で定量値が得られず, 収支および加工係数について十分な結果を得られなかった。

1.4. 小麦試料

3-keto-カルボフランは, ND01-Plot9 大ふすま試料においてのみ 0.08 ppm (CF 換算値) 検出され, 他の試料では検出されな

かった。3-OH-カルボフランはカルボフランと同程度のレベルで検出された。

処理濃度が 5 倍異なったことにより玄麦中濃度 (総カルボフラン, 以下同様) に 3.6~4.3 倍の差を生じた。

表 20 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 58% が小麦粉 (60% 粉) として回収された。

表 31, 32, 33 と図 5 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。

表 44, 45 に示すように, 5X 区では製粉によって, 玄麦試料の約 8 割以上がふすまおよび末粉中に除去され, 食品に利用される小麦粉 (60% 粉) に移行したのは玄麦中残留量の 3.2~4.5% であった。MO01 5X では全粒粉 (=玄麦の粉) の製パン過程で, 玄麦中残留量のほぼ移行したが, 小麦粉の製パンでは原料である小麦粉中残留量が低かったため加工前後の残留量の差がほとんど確認できなかった。製麺過程では, MO01 1X 区では全粒粉の製パン過程で, 玄麦中残留量の約 5 割が消失したが, 小麦粉の製パン及び製麺過程では原料である小麦粉中残留量が低かったため加工前後の残留量の差がほとんど確認できなかった。

加工係数は表 55, 56 に示すように, 5X 区 ND01-Plot9 では小麦粉で 0.077, 食パンで <0.071, 全粒パンで 0.68, 麺類で <0.069 であり, MO01-Plot12 では小麦粉で 0.085, 食パンで <0.050, 全粒パンで 0.97, 麺類で 0.11 であった。

1X 区では出発原料である玄麦の残留濃度が低く, 各加工試料の大部分で定量値が得られず, 収支および加工係数について十分な結果を得ることができなかった。

2. クレトジム

2.1. 添加回収率および変動係数

表 11 に結果を示す。

大豆およびその加工品各試料にクレトジム 0.25~0.5 ppm を添加（高濃度）した際の回収率は 70~79%, 0.01 ppm 添加（定量限界相当）の結果は 70~84%であった。変動係数も良好な結果（0.8~3.6%）であった。クレトジムスルホン 0.4~0.5 ppm を添加（高濃度）した際の回収率は 75~81%, 0.01 ppm 添加（定量限界相当）の結果は 70~87%であった。変動係数も良好（0.8~5.4%）であった。クレトジムスルホキシド 0.4~0.5 ppm を添加（高濃度）した際の回収率は 70~83%, 0.01 ppm 添加（定量限界相当）の結果は 70~86%であった。変動係数も良好（2.6~8.7%）であった。

2.2. 大豆試料

加工調理における各供試試料の生成重量を表 21 に示した。

大豆試料の各供試試料の分析結果（残留濃度）を表 34, 代表的なクロマトグラムを図 3, 加工品への移行率を表 46, 加工係数を表 57 に示す。

5 倍の処理濃度の違いは乾燥大豆残留濃度に 4.8 倍の差を生じた。

水浸漬操作により AR02 区（5XPlot14, 1XPlot15）では乾燥大豆試料の 80%以上, IA01 区（5XPlot17, 1XPlot18）では大半が浸漬大豆に残った。豆腐まで移行したのは 18~28%であった。加工係数（AR02・Plot14, Plot15）は水浸漬大豆 0.35~0.41, 豆乳 0.077~0.10, 豆腐 0.082~0.10 であった。

移行率および加工係数のどちらも 5 倍の散布濃度の違いによってほとんど影響されなかった。

3. エスフェンバレレート

3.1. 添加回収率および変動係数

表 12 に結果を示す。

大豆とその加工品各試料におけるエスフェンバレレートの添加回収率は, 0.1~0.25 ppm 添加（高濃度）で 83~104%, 0.02~0.01 ppm 添加（定量限界相当）では 86~108%の範囲であった。変動係数は 0.0~7.0%と良好な結果であった。

3.2. 大豆試料

加工調理における各供試試料の生成重量を表 22 に示す。

大豆試料の各供試試料の分析結果（残留濃度）を表 35, 代表的なクロマトグラムを図 4, 加工品への移行率を表 47, 加工係数を表 58 に示す。

5 倍の処理濃度の違いは, 乾燥中大豆残留濃度に 3 倍の差を生じた。

5X 区（AR02・Plot15）では水浸漬操作で乾燥大豆試料の大半が浸漬大豆に残った。豆腐にまで移行したのは乾燥大豆中残留量の <26%であった。1X 区, 5X 区ともに出発原料である大豆の残留濃度が低く, 豆腐に至る過程の各加工原料の大部分で定量値が得られず, 収支および加工係数について十分な結果を得ることができなかった。

4. マラチオン

4.1. 添加回収率および変動係数

表 13 に結果を示す。

米とその加工品各試料のマラチオン

0.1~2.0 ppm 添加（高濃度）の結果は 71~91%，0.002~0.01 ppm 添加（定量限界相当）の結果は 73~91%の範囲であった。変動係数は 1.7~8.8%の範囲であった。

4.2. 米試料

加工調理における各供試試料の生成重量を表 23 に、各米試料の分析結果（残留濃度）と代表的なクロマトグラムを表 36 および図 3 にそれぞれ示す。

5 倍の処理濃度の違いにより、玄米中の残留濃度は AR01 区で約 11 倍，CA01 区で 4.8 倍の差を生じた。

加工品への移行率を表 48 に示す。精米行程においては、玄米の残留量の 80%以上が非可食部である糠に除去され、10~23%が白米に残った。水洗により白米中残留量の 70~90%が除去された。炊飯でさらに消失し、炊飯白米に残ったのは玄米中残留量の <2.2, 0.9%（水洗白米の <39%、32%）であった。一方、炊飯玄米に残ったのは玄米中残留量の 26~39%（水洗玄米の 39~60%）であり、炊飯による消失率は玄米の方が白米よりも高かった。

加工係数は表 59 に示すように、白米で 0.11~0.26，炊飯白米で <0.012~0.0080，炊飯玄米で 0.10~0.15 であった。

処理濃度 5 倍の差は加工品への移行率，加工係数に若干影響した。

5. マンゼブ

5.1. 添加回収率および変動係数

表 14~17 に結果を示す。

米およびその加工品各試料に 1 ppm 濃度で添加（高濃度）したマンゼブの回収率は、いずれも 82~88%の範囲内であった。

また、定量限界相当の 0.05 ppm 添加のマンゼブの結果は、いずれも 84~86%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10%未満（1.4~3.8%）であった。0.5 ppm 濃度で添加（高濃度）した ETU の回収率は、いずれも 92~96%の範囲内であった。また、定量限界相当の 0.01~0.05 ppm 添加の ETU の結果は、いずれも 71~77%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10%未満（2.5~4.8%）であった。

小麦およびその加工品各試料に 1 ppm 濃度で添加（高濃度）したマンゼブの回収率はいずれも 75~94%の範囲内であった。0.05 ppm 添加（定量限界相当）の結果は、いずれも 71~116%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10%未満（0.8~7.9%）であった。0.5 ppm 濃度で添加（高濃度）した ETU の回収率はいずれも 75~99%の範囲内であった。0.01 ppm 添加（定量限界相当）の結果は、いずれも 72~105%の範囲内であった。回収率の変動係数は、高濃度および定量限界相当濃度のいずれにおいても 10%未満（0.8~9.1%）であった。

5.2. 米試料

表 37 と図 6 に各米試料の分析結果（残留濃度）と代表的なクロマトグラムをそれぞれ示す。

出発原料である玄米の残留濃度が低かったため、今回は加工品の分析は行わなかった。

5.3. 小麦試料

表 24 に製粉加工における生成物の重量分布を示す。

表 38 と図 8 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。

処理濃度の 5 倍の違いは玄麦中残留濃度に ND01 区で 7.7 倍、MO01 区では 1.9 倍の差を生じた。

表 49, 50 に示すように、製粉によって、玄麦試料中残留量の約 80%以上がふすまおよび末粉中に除去され、食品に利用される小麦粉（60%粉）への移行率は 14~22%であった。小麦粉中のマンゼブは製麺ではほとんど消失が見られなかったが、製パンでは小麦粉中マンゼブの 35%程度が消失した。

加工係数は表 60, 61 に示すように、小麦粉で 0.25~0.39, 食パンで <0.11~0.080, 全粒粉パンで 0.090~0.28, うどんで 0.16~0.28, 中華麺で 0.13~0.25 であった。

以上のように、マンゼブを処理した小麦では処理濃度（1X と 5X）による加工品への移行率と加工係数に差が認められ、低濃度処理区の方が移行率および加工係数共に若干高かった。

D. 考察

1. 分析法

1.1. カルボフラン

カルボフランおよび 3-keto-カルボフランの 2 成分の同時分析を検討し、アセトン抽出後、ジクロロメタン抽出、多孔性ケイソウ土カラムによるアセトニトリル/ヘキサン分配、シリカゲルミニカラムによる精製を実施し、GC/NPD を用いて定量する方

法を採用した。3-OH-カルボフランについては、塩酸酸性下加熱還流抽出を実施した後、ヘキサン/酢酸エチル（50:50 v/v）混液で抽出、フロリジルカラムおよびシリカゲルカラムによる精製を実施し、GC/NPD を用いて定量する方法を採用した。

1.2. マンゼブ

木船らの報告⁴⁾を参考にして、分析法を検討した。

1.2.1. 抽出・誘導体化・精製

ふすまを含有する試料〔玄麦、大ふすま、小ふすま、食パン（全粒粉）〕は抽出の際に EDTA-システイン溶液とクロロホルムを加え、その他の試料においては、EDTA-システイン溶液のみで行った。誘導体化については多孔性ケイソウ土カラムによる精製の前に振とうによる予備的誘導体化を加えることによって定量性が高まった。多孔性ケイソウ土カラムに溶液を保持させる時間はふすまを含有する試料は 10 分間、その他の試料は 20 分間とすることにより、良好な結果を得ることができたため、これを採用した。また、多孔性ケイソウ土カラムからの溶出液を受ける容器内にシステイン/アセトニトリル溶液を前もってしておくことで安定した結果を得ることが出来た。

1.2.2. ETU

マンゼブの変化生成物である ETU については、各分析試料を水浸漬後、L-システイン塩酸塩およびフッ化カリウム含有メタノールで抽出し、ヘキサン洗浄および多孔性ケイソウ土カラムで精製後、HPLC (UV

検出)で定量した。

2. 移行率, 加工係数

農産物の加工過程での残留農薬の挙動のうち, 製粉, 果実の加工, 搾油に関しては比較的多くの調査例があり, 表 62 および表 63 に示すように JMPR にも報告されているが, その他の加工過程についての報告例はあまりない。また, そのほとんどは加工品の検査または基準値設定に役立てるための加工係数の情報であり, 暴露量評価に直接利用できる原料中残留物の加工に伴う収支または原料から加工品への残留物の移行率についてはほとんど調べられていない。

精米によって, 玄米中の総カルボフラン (含量値, CF+3-OH-CF, 3-keto-CF は全ての試料で検出されず) の 53%以上が糠に除去され, 白米に移行したのは, 玄米中残留量の 30~39%であった。マラチオンは 85%以上が糠に除去され, 白米への移行は玄米中残留量の 10~23%であった。カルボフランは浸透性があり, マラチオンは非浸透性である⁵⁾ことに関連していると思われる。両薬剤は米磨ぎと炊飯によって更に消失し, 炊飯白米中の農薬は白米中の約 1/20 以下, 玄米中の残留量の数%以下となった。カルボフランは, 炊飯玄米および炊飯白米で検出されなかった (検出限界未満)。マラチオンの炊飯による消失率は, 炊飯白米で白米残留量の 74~91%で, 炊飯玄米では玄米残留量の 61~74%であった。昨年度の報告で, カルバリルとメチルパラチオンでは揮発が炊飯による消失の主因となっている可能性を示唆し, マラチオンの蒸気圧は $5.3 \times 10^{-3} \text{Pa}$ (30°C) と高く, その可能性を

裏付けるものであった。

小麦では, 調査した 2 薬剤 [総カルボフラン (含量値, CF+3-OH-CF+3-keto-CF, 3-keto-CF は大ふすま試料の一部で検出), マンゼブ] とも, 玄麦中残留量の大部分が製粉でふすま等に除去され, 小麦粉(60%粉)に移行したのは玄麦中残留量の 3~23%であった。食パン, うどん, 中華麵への 2 次加工では, 総カルボフランは 60%製パンでは検出されず, 全粒粉食パンの場合は玄麦中残留量のほぼ 100%が残留した。中華麵玉およびうどん玉においても小麦粉中残留量のほぼ 100%が移行し, 消失しなかった。マンゼブにおいては, 加熱を伴う製パン過程で, ETU への顕著な分解が認められ, すなわち, 60%製粉にはマンゼブは玄麦中残留量の 14~22%が残留していたが, 60%製パンから検出されるマンゼブは玄麦中残留量の <11~7.7%に過ぎなかった。これは ETU への分解によるものであり, マンゼブと ETU (マンゼブ換算値) との含量値では 14~22%が残った。全粒粉パンでは, マンゼブは玄麦中残留量の 14~44%が, ETU (マンゼブ換算値) との含量値では 76~105%が残った。製麵では顕著な残留量の減少はなかった。また, ETU の検出量も数%であった。

なお, JMPR は, マンゼブで処理した小麦とその加工品である小麦粉, パン中のジチオカーバメートと ETU を分析した 1975 年と 1981 年に米国で実施された研究結果をまとめ, 「パン中のジチオカーバメート (CS₂ として測定) は検出されないか, 玄麦中の平均 30%であり, ETU はパンから検出されなかった。」と報告している⁶⁾が,

今回の結果はこれとは異なる結果となった。

大豆では、調査した3薬剤は浸漬大豆に大豆中残留量の約60%以上残留した。豆腐にはエスフェンバレレートは検出されず、総カルボフラン（含量値、CF+3-OH-CF、3-keto-CFは全ての試料で検出されず）およびクレトジムは大豆中残留量の約11～29%が移行した。

今回調査した全ての薬剤において、各試料での加工係数はそれぞれの移行率と同様の傾向を示した。

4. 推定暴露量

1～6歳までの幼小児における米、小麦、大豆の3品目からの農薬摂取量を、厚生労働省の暫定基準に基づく理論的1日最大摂取量のADI (JMPR⁷⁾ または厚生労働省⁸⁾ に対する比率で算定すると、表64に示すように、カルボフランはADI (0.002 mg/kg/d⁷⁾ の1.5倍、マンゼブは0.8倍(米と小麦では0.4倍; ADI=0.03 mg/kg/d⁷⁾、マラチオンが2.2倍(米と小麦では2.1倍、ADI=0.02 mg/kg/d⁸⁾)とこれらの品目からの摂取でもADIを超える。1X区で認められた残留量と、米については白米への、小麦では小麦粉への、大豆については豆腐への加工をそれぞれ考慮すると、この3品目からの1日摂取量はいずれもADIの約10%以下(カルボフラン: ADIの4%、マンゼブ: 未調査の大豆を除き米と小麦で2%)と推定される。マラチオンの小麦と大豆については今回調査しなかったが、以前に同様な調査(国内栽培、5Xで実施)^{2, 3)}

を行っており、その結果に今回の1X区の米の結果を合わせて整理すると、ADIの2%以下と推定される。クレトジムは米、小麦に適用がなく、大豆のみのTMDIでADI (0.01 mg/kg/d⁸⁾)の2倍を超えるが、実残留濃度と豆腐への加工を考慮すると摂取量は2%程度になると推定される。エスフェンバレレートの3品目からのTMDIはADI (0.02 mg/kg/d⁸⁾)を超えるが、エスフェンバレレートならびにフェンバレレートは日本と米国のいずれにおいても米および小麦への適用が登録されておらず、両作物での試験はできなかった。大豆からの摂取量はTMDIの0.1%程度になると算定される。

E. 参考文献

- 1) 残留農薬研究所：平成12年度汎用農薬分析調査等の試験検査報告書
- 2) 残留農薬研究所：平成13年度汎用農薬分析調査等の試験検査報告書
- 3) 残留農薬研究所：平成14年度汎用農薬分析調査等の試験検査報告書
- 4) 木船信行，東阪典子，中村宗知，前川吉明：日本食品衛生学会 36(2)，p.244~251，1995
- 5) The Pesticide Manual, 13th Edition, British Crop Protection Council, 2000
- 6) FAO : Plant Production and Protection Paper, Pesticide residues in food-1993, Evaluations
- 7) Codex Committee of Pesticide Residues : Draft and Proposed Draft Maximum Residue Limits in Foods and Feeds at Steps 7 and 4, CX/PR 03/4, 35th Session, 2003,
- 8) 食品衛生学会誌 46(1), J79-81, 2005

F 健康危険情報

なし

G 研究発表

- 1) M. Saka, K. Iijima, M. Nishida, Y. Koma, N. Hasegawa, Y. Suzuki, Y. Kato: 11th IUPAC ICPC, Poster presentation (August) 「Effect of processing and cooking on the levels of pesticides in rice, soybean, and wheat」
- 2) 坂 真智子, 飯島和昭, 狛 由紀子, 長谷川直美, 加藤保博: 日本食品衛生学会第92回学術講演会・口頭発表(10月)「小麦の加工・調理による残留農薬濃度変化に関する試験—第2報マンゼブー—」

H 知的財産権の出願・登録状況

なし

表

表 1 作物栽培および農薬処理の概要

マンゼブ

作物	品種	栽培地, 試験地記号	試験区 処理濃度	製剤	対応GAP	処理量		処理回数	処理日 月/日/年	PHI 日	収穫日 月/日/年
						(lb ai/A)	(kg ai/ha)				
水稲 (種子処理)	Cocodrie Rice (Japonica種)	1 AR01	Plot 1	Dithane F45 (Dow AgroSciences, 37%)	米国	0	0	0	-	-	09/24/05
			Plot 2			0.14	0.157	1	05/16/05	131	09/24/05
			Plot 3			0.7	0.785	1	05/16/05	-	09/24/05
	M206 (Japonica種)	7 CA01	Plot 5			0	0	0	-	-	10/07/05
			Plot 6			0.36	0.404	1	05/19/05	141	10/07/05
			Plot 7			1.8	2.02	1	05/19/05	-	10/07/05
小麦	Aethur Company Knudsen	4 ND01	Plot 7	Dithane DF75% (Rohm & Haas, 75%)	米国	0	0	0	-	-	09/02/05
			Plot 9			1.51-1.60	0.54	3	07/24/05, 07/31/05, 08/07/05	26	09/02/05
			Plot 8			7.92-8.04	2.7	3	07/24/05, 07/31/05, 08/07/05	-	09/02/05
	Ernie	9 MO01	Plot 10			0	0	0	-	-	07/21/05
			Plot 12			1.55-1.61	0.80	3	06/11/05, 06/18/05, 06/24/05	27	07/21/05
			Plot 11	7.92-8.00	4.0	3	06/11/05, 06/18/05, 06/24/05	-	-	07/21/05	

カルボラン

作物	品種	栽培地, 試験地記号	試験区 処理濃度	製剤	対応GAP	処理量		処理回数	処理日 月/日/年	PHI 日	収穫日 月/日/年
						(lb ai/A)	(kg ai/ha)				
水稲	Cocodrie Rice (Japonica種)	1 AR01	Plot 1	Furadan 5G, (FMC Co., 5%)	米国	0	0	0	-	-	09/24/05
			Plot 2			0.7	0.785	1	07/28/05	58	09/24/05
			Plot 4			0	0	0	-	-	10/07/05
	M206 (Japonica種)	7 CA01	Plot 5			3	3	1	08/07/05	61	10/07/05
			Plot 7			0	0	0	-	-	09/02/05
小麦	Aethur Company Knudsen	4 ND01	Plot 8	Furadan 4F (FMC Co., 44%)	米国	0.25	0.25	2	08/05/05, 08/12/05	21	09/02/05
			Plot 9			1.24-1.26	1.25	2	08/05/05, 08/12/05	-	09/02/05
			Plot 10			0	0	0	-	-	07/21/05
	Ernie	9 MO01	Plot 11			0.25	0.25	2	06/18/05, 06/29/05	22	07/21/05
			Plot 12			1.21-1.26	1.25	2	06/18/05, 06/29/05	-	07/21/05
			Plot 16			0	0	0	-	-	10/10/05
大豆	Pioneer 93B87	2 IA01	Plot 17	Furadan 4FL (FMC Co., 44%)	米国	0.25	0.25	2	09/10/05, 09/16/05	24	10/10/05
			Plot 18			1.25	1.25	2	09/10/05, 09/16/05	-	10/10/05
			Asgrow 4403 BR			6 AR02	Plot 13	0	0	0	-
Plot 14	0.25	0.25					2	09/01/05, 09/08/05	20	09/28/05	
Plot 15	1.25	1.25					2	09/01/05, 09/08/05	-	09/28/05	

表1 作物栽培および農薬処理の概要

マラチオン

作物	品種	栽培地, 試験地記号	試験区	製剤	対応GAP	処理量		処理回数	処理日 月/日/年	PHI 日	収穫日 月/日/年
						(lb ai/A)	(kg ai/ha)				
水稲	Cocodrie Rice (Japonica種)	1 AR01	Plot 1	Malathion 57EC (Platte Chemical, 57%)	米国	0	0	5	08/22, 29/05, 09/05, 12, 19/05	-	09/24/05
			Plot 3								
			Plot 2								
			Plot 4								
			Plot 6								
M206 (Japonica種)	7 CA01	Plot 1	Malathion 8EC (Micro Flo Co., LLC, 80.75%)	米国	1.99-2.01	0	5	08/19, 30/05, 09/09, 19, 29/05	-	10/07/05	
		Plot 5									
		Plot 5									

*ハリケーンのため、予定より2日早く収穫

エスフェンバレート

作物	品種	栽培地, 試験地記号	試験区	製剤	対応GAP	処理量		処理回数	処理日 月/日/年	PHI 日	収穫日 月/日/年
						(lb ai/A)	(kg ai/ha)				
大豆	Pioneer 93B87	2 IA01	Plot 16	Asana XL 0.66 (Dupont Crop Protect, 8.4%)	米国	0	0	4	08/26/05, 09/03, 10, 16/05	24	10/10/05
			Plot 17								
			Plot 18								
			Plot 13								
			Plot 14								
Asgrow 4403 BR	6 AR02	Plot 15	Asana XL0.66EC (Dupont Crop Protect, 8.4%)	米国	0.25	0	4	08/17, 25/05, 09/01, 08/05	20	09/28/05	
		Plot 14									
		Plot 15									

クレトジム

作物	品種	栽培地, 試験地記号	試験区	製剤	対応GAP	処理量		処理回数	処理日 月/日/年	PHI 日	収穫日 月/日/年
						(lb ai/A)	(kg ai/ha)				
大豆	Pioneer 93B87	2 IA01	Plot 16	Select 2EC (Valent USA Corp., 26.4%)	米国	0	0	1	08/09/05	62	10/10/05
			Plot 17								
			Plot 18								
			Plot 13								
			Plot 14								
Asgrow 4403 BR	6 AR02	Plot 15	Select 2EC (Valent USA Corp., 26.4%)	米国	0.25	0	1	07/31/05	59	09/28/05	
		Plot 14									
		Plot 15									

栽培地 1 (AR01): Mid-South Ag Research, Crittenden County, Proctor, AR 72376; (E)
 栽培地 2 (IA01): Bennett Ag Research, Jefferson County, Richland, Iowa, USA; (EPA Region V)
 栽培地 3 (IA02): Bennett Ag Research, Jefferson County, Richland, Iowa, USA; (EPA Region V)
 栽培地 4 (ND01): Northern Plains Ag Research, Cass county, Gardner, ND, USA; (EPA Region V)
 栽培地 5 (ND02): Northern Plains Ag Research, Stutsman County, Eldridge, ND, USA; (EPA Region VII)
 栽培地 6 (AR02): Mid-South Ag Research, Crittenden County, Proctor, AR 72376; (EPA Region IV)
 栽培地 7 (CA01): Research 2000, Glenn County, Glenn, CA (EPA Region X)
 栽培地 8 (CA02): Research 2000, Glenn County, Glenn, CA (EPA Region X)
 栽培地 9 (MO01): Bennett Ag Research, Adair County, Kirsville, MO (EPA Region V)
 栽培地 10 (NSW01): Martin Collett, Agriasearch Services Pty Ltd, Bathurst, NSW, Australia
 栽培地 11 (NSW02): Martin Collett, Agriasearch Services Pty Ltd, Manildra, NSW, Australia

表 2. カルボフラン添加回収試験(米, AR01-1)

試料	添加量 (ppm)	回収率(%)					
		実測値		平均値	S.D.	C.V.(%)	
玄米	0.2	105	101	101	102	2.3	2.3
	0.01	99	100	99	99	0.6	0.6
白米	0.01	86	90	85	87	2.6	3.0
	糠	1.0	108	107	110	108	1.5
水洗玄米	0.04	91	93	97	94	3.1	3.3
	0.2	101	101	109	104	4.6	4.4
水洗白米	0.01	108	110	101	106	4.7	4.4
	0.2	106	107	108	107	1.0	0.9
玄米とぎ汁	0.01	102	100	104	102	2.0	2.0
	0.002	98	100	102	100	2.0	2.0
白米とぎ汁	0.04	107	107	101	105	3.5	3.3
	0.002	100	100	101	100	0.6	0.6
炊飯玄米	0.005	94	94	99	96	2.9	3.0
炊飯白米	0.1	96	97	102	98	3.2	3.3
	0.005	107	109	111	109	2.0	1.8

表 3. 3-keto-カルボフラン添加回収試験(米, AR01-1)

試料	添加量 (ppm)	回収率(%)					
		実測値		平均値	S.D.	C.V.(%)	
玄米	0.2	87	98	95	93	5.7	6.1
	0.01	112	113	113	113	0.6	0.5
白米	0.01	95	105	101	100	5.0	5.0
	糠	1.0	110	106	109	108	2.1
水洗玄米	0.04	113	115	117	115	2.0	1.7
	0.2	101	100	106	102	3.2	3.1
水洗白米	0.01	102	108	110	107	4.2	3.9
	0.2	102	105	102	103	1.7	1.7
玄米とぎ汁	0.01	110	104	110	108	3.5	3.2
	0.002	105	100	98	101	3.6	3.6
白米とぎ汁	0.04	105	105	109	106	2.3	2.2
	0.002	100	110	100	103	5.8	5.6
炊飯玄米	0.005	108	112	110	110	2.0	1.8
炊飯白米	0.1	101	104	104	103	1.7	1.7
	0.005	107	111	106	108	2.6	2.4

表 4. 3-OH-カルボフラン添加回収試験(米, AR01-1)

試料	添加量 (ppm)	回収率(%)					
		実測値		平均値	S.D.	C.V.(%)	
玄米	0.2	105	105	106	105	0.6	0.6
	0.01	97	96	96	96	0.6	0.6
白米	0.01	105	96	102	101	4.6	4.6
	糠	1.0	90	95	98	94	4.0
水洗玄米	0.04	108	103	102	104	3.2	3.1
	0.2	94	83	86	88	5.7	6.5
水洗白米	0.01	91	98	100	96	4.7	4.9
	0.2	91	92	86	90	3.2	3.6
玄米とぎ汁	0.01	94	100	95	96	3.2	3.3
	0.002	104	98	106	103	4.2	4.1
白米とぎ汁	0.04	101	98	96	98	2.5	2.6
	0.002	102	105	106	104	2.1	2.0
炊飯玄米	0.005	102	102	101	102	0.6	0.6
炊飯白米	0.1	100	99	99	99	0.6	0.6
	0.005	107	105	105	106	1.2	1.1