

厚生労働科学研究費補助金

食品の安心・安全確保推進研究事業
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～17 年度 総合研究報告書

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 18 年（2006 年）3 月

目次

I. 総合研究報告

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	

(資料)

1.1 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	9
加藤保博	
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暴露評価.....	167
加藤保博	
2. 食品からのCd暴露と健康影響に関する研究	219
堀口兵剛	

II. 研究成果の刊行に関する一覧表	235
--------------------------	-----

III. 研究成果の刊行物・別刷	237
------------------------	-----

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

I. 総合研究報告書

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(食品の安心・安全確保推進研究事業)
総合研究報告書

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:

水稻、小麦、大豆に適用があり、この3品目からの厚生労働省暫定基準に基づく理論的最大一日摂取量(TMDI)がADIを超えるか大きな割合を占めており、特に精密な暴露量評価が必要になると考えられる農薬13種を調査対象とした。米国または豪州の試験圃場で水稻(ジャポニカ)、小麦、大豆を栽培し、これに日本、米国または豪州で登録されている使用条件の範囲内で最大の残留量を生ずる条件および最大散布量の5倍(一部の例では4倍の散布回数)の2条件で薬剤処理した。所要の分析法を開発し、精米と炊飯、大豆の豆乳化と豆腐製造、小麦の製粉と製パン・製麺(うどん、中華麺)の各過程における残留農薬の収支(原料農産品から加工品への移行率)と加工係数(加工品中残留濃度/未加工品中濃度)を測定した。原料農産物中残留農薬の各加工品への移行率および加工係数は、農薬および加工品ごとに異なったが、玄麦から小麦粉(60%粉)への移行率は3~18%の範囲であり、薬剤間での差が玄米から白米への移行率(10~65%)に比べて小さかった。玄米から白米への移行率は浸透移行性農薬の方が非浸透移行性農薬よりも高い傾向にあった。また、大豆から豆腐への移行率は分配係数に関連したが、多くの場合、原料農産物から加工品への残留農薬の移行率および加工係数と農薬の個々の物性との間に明確な相関は認められなかった。登録使用条件の残留試験における残留濃度と米の場合は白米まで、小麦の場合は小麦粉への加工を考慮するだけでも、米、小麦、大豆からの推定摂取量はTMDIの<20%となった。

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:

畜産食品中の残留農薬の暴露量評価に関し、FAO、米国、EU、豪州における基準値設定方法とそれに係る試験ガイドライン、ガイダンス文書を収集し、JMPRによる評価法が示されているFAO文書については翻訳して纏めた。FAO/JMPRおよびEU、豪州の畜産品への残留基準設定の方法は米国EPAの方法を基にしており、FAO/JMPRの方法はEPAのものと同であった。畜産品に厚生労働省の暫定基準が設定された農薬約220種について、畜産品からのTMDIを試算し、それらのうちADIが判明した163農薬についてそのADI比率を算定した。2割の農薬の畜産品からの幼児におけるTMDIがADIの50%を超えた。厚生労働省による一日摂

取量調査または畜産品中残留農薬調査の結果との乖離が大きく、TMDI が著しい過大評価となっていることが明らかであった。国際機関等での畜産品への残留基準設定手順を基にした評価法、すなわち、GAP 最大残留条件で農薬処理した際の飼料から家畜への負荷量最大値ではなく、負荷量中央値に相当する残留農薬を含んだ餌を摂取した際の家畜組織中濃度の平均値を組織中残留濃度として使用し、これに肉中の筋肉と脂肪の割合を加味して推定一日摂取量（EDI）を算定するという方法を提案するとともに、その有効性を検証した。提案した方法で評価した EDI は、大部分の農薬で TMDI の < 20% となり、提案の方法は有効な方法と考えられた。一部の農薬では TMDI から大きくは減らないものもあったが、それらは LOQ が畜産品の基準値に設定されているものであった。

2. 食品からのカドミウム暴露と健康影響に関する研究:

FAO/WHO 合同食品添加物専門家委員会（JECFA）でのカドミウムの耐容摂取量の評価のために、特に曝露の高い地域 E と地域 F と曝露の低い地域 A の被験者について、疫学調査を行い、腎機能を中心に解析を行った。汚染のあまりない地域 A では加齢してもあまり血中、尿中カドミウム濃度は増加しないが、地域 E および地域 F では、加齢と共にカドミウム濃度が上昇してくる。地域 E では、若年者の方が地域 F に比べて高いが、加齢と共に地域 F が高くなる逆転現象を示している。腎機能、特に近位尿細管機能障害の指標である尿中 $\alpha 1$ -ミクログロブリンおよび $\beta 2$ -ミクログロブリン濃度は地域 F で地域 E より高いことはなく、特に対照群の地域 A と比較しても統計学的に有意な差は見られなかった。地域 E および地域 F の被験者はこれまでの調査地域の中で、カドミウム曝露が最も高い集団であると見なされるが、加齢、BMI、握力などを調整すると、カドミウム曝露による腎機能の低下や骨密度低下への影響は見られず、カルシウム排泄量の増加も見られなかった。

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 自治医科大学地域医療学センター
一環境医学部門助教授

伴い、基準設定の対象が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、国際機関および主要国における基準値設定状況等を調査し、より精密な暴露量の評価法と今後整備等すべき情報等を

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、日本型推定一日摂取量方式による暴露量評価を行う際に、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度の導入に

整理する。

分担研究2では、食品を経由したカドミウム (Cd) 暴露について、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ことに鑑み、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

日本人による摂取量が多い米、小麦、大豆に国内または海外で適用があり、暫定基準または国際基準を基にした計算で、この3品目からの TMDI (幼小児) のみでも ADI (JMPR または日本) を超えるか大きな割合を占める農薬として、ジスルホトン、ホスファミドン、ジメトエート、メチルパラチオン、フェントロチオン、カルバリル、ジクワット、パラコート、カルボフラン、クレトジム、エスフェンバレレート、マラチオン、マンゼブの計 13 種を選んだ。米国または豪州の試験圃場で、水稻 (ジャポニカ種と一部の例ではインディカ種)、小麦 (春小麦)、大豆 (在来種) を栽培し、日本、米国、または豪州に登録された使用範囲 (GAP) 内で最大残留量を与える条件 (最大濃度、最大散布回数、最短の収穫前期間) のほか、散布濃度を GAP 最大濃度の 5 倍とした条件の 2 つの条件で、それぞれの代表的製剤を処理した。この際、ジクワットおよびパラコートは除草剤としてではなく、収穫前乾燥剤として使用した。収穫した玄米または粳米、玄麦、大豆を凍結して輸入した。試験は各農薬と各作物について、1 または 2

箇所の試験とした。なお、ホスファミドンについては、日、米、豪州に登録はなく、GAP が入手できなかった。このため、キプロスにある同農薬の製剤メーカーによる一般的使用条件および 1968 年と 1972 年の JMPR 報告を参考にして散布条件を決めた。また、水稻では 1 倍濃度と 5 倍濃度の代わりに、1 回散布と 4 回散布の 2 条件とした。

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 (うどん、中華麺)、大豆は豆乳化と豆腐製造までの各工程の主産物と副産物 (計 25 種/3 種農産物) 中の農薬残留量を測定し、加工品または加工副産品への原料中残留農薬の移行率と加工係数 (製品中濃度/原材料農産物中濃度) を決定した。小麦の製粉は (社) 穀物検定協会研究所に委託して、日本食品工業学会の「食品分析法」に定められたビューラー式テストミルによる製粉試験法に準拠して製粉し、大ふすま、小ふすま、60%粉 (小麦粉)、末粉に分画した。精米、炊飯、製パン、豆腐製造は市販の家庭用機器を使用した。

分析対象物質は我が国残留基準の残留定義に含まれているものと同一としたが、マンゼブの場合は ETU も測定した。カルボフランについては、カルボフラン、3-OH-カルボフランのほか、3-keto-カルボフランも測定した。マンゼブは、木船らの報告を参考にして HPLC/UV で測定する分析法を開発した。そのほか、ジクワットとパラコートの同時分析法など、GC-NPD, GC/MS, HPLC/UV, または HPLC/FLD による所要の分析法を開発した。定量下限 (3 反復による添加回収率 70 ~ 110%, RSD < 10%) は、化合物と試料ごとに異なり、0.002 から 1.0 ppm (粳、一部の糠) の範囲であった。

幼小児(1~6 歳)に対する暴露量とその対 ADI 比率の算出に用いた日本人による米、小麦、大豆の 1 日当たり摂取量と小児の体重は、平成 10~12 年の国民栄養調査の結果に基づき、それぞれ、97.7, 82.3, 33.7g, 体重 15.8 kg とした。

分担研究 1-2

FAO, 米国 EPA, EU, 豪州 APVMA の試験ガイドライン, マニュアル等は当該機関のホームページから収集した。TMDI 試算に用いた暫定基準は、厚生労働省暫定基準第 2 次案および最終案修正版から採った。ADI は日本で設定されている場合はそれを、無い場合は JMPR の ADI を参照した。どちらの ADI も無い場合は米国の慢性参照値を参照した。

畜産品からの残留農薬の TMDI 方式による一日当たり摂取量 [mg/kg bw/d]は、次式から算出した。

$$\text{摂取量} = (a \cdot A + b \cdot B + c \cdot C + d \cdot D + e \cdot E) / 1000$$

a~e: それぞれ、筋肉+脂肪, それ以外の内臓肉, 乳, 鶏の筋肉, 脂肪, 内臓肉, 鶏卵の 1 日当たり摂取量。平成 10~12 年の国民栄養調査の結果に基づき、国民全体ではそれぞれ, 56.2, 1.3, 142.7, 20.2, 40.0 g, 小児は 32.4, 0.5, 196.9, 18.5, 28.2 g, 妊婦は, 59.7, 0.8, 183.1, 16.2, 37.0 g。

A: 牛, 豚, 馬, 山羊の筋肉と脂肪についての基準値の中で最も高い値 [mg/kg]。

B: 牛, 豚, 馬, 山羊の内臓可食部に関する基準値の中の最も高い値 [mg/kg]。

C: 乳に対する基準値 [mg/kg]

D: 鶏の筋肉, 脂肪, 内臓可食部に関する基準値 [mg/kg]

E: 鶏卵の基準値 [mg/kg]

推定一日摂取量 (EDI) の算定における畜産品中残留濃度 STMR は、結果の項に記載した方法で算定し、JMPR で評価されている農薬の場合、JMPR の評価書 (FAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide Residues in food -Evaluations) に記載の STMR を使用した。また、肉の脂肪含量は、牛では 20%, 豚, 家禽では 10%とし、筋肉よりも脂肪の濃度の方が高い場合は、牛, 豚, 馬, 山羊のすべてで肉中の脂肪含量を 20%として計算した。その逆の場合は脂肪含量を 10%として計算した。

暴露量の対 ADI 比率算定に使用した体重は、平成 10~12 年の国民栄養調査の結果に基づいて、国民全体, 幼小児(1~6 歳), 妊婦でそれぞれ, 53.3, 15.8, 55.6 kg とした。

分担研究 2

平成 15 年度の地域 E および地域 F で行われたトータルダイエツスタディーおよび全国のトータルダイエツスタディーの Cd 暴露を、新田らが行った方法を用いて、確率論的な方法 (Monte Carlo simulation) で推計した。さらに、これまでの全国 8 カ所の調査地域の中で、最も Cd 暴露が高い地域 F にて農家女性の腎機能および骨密度などを主体に、健康影響調査を行った。Cd 暴露に影響を与える喫煙者および、骨密度に影響を与える女性性器疾患罹患患者、性ホルモン製剤および副腎皮質ホルモン使用者などを除外し、350 名を最終的な解析対象者 (閉経前期 41-48 歳: 48 名, 閉経移行期 49-55 歳: 93 名, 閉経後前期 56-65 歳: 126 名, 閉経後後期 66-75 歳: 68 名) とし、月経分類別に解析した。

C. 結果及び考察

分担研究 1-1

原料農産物中残留農薬の各加工品への移行率および加工係数は、農薬および加工品ごとに異なったが、調査した大部分の農薬と主な加工品では、概して、農薬処理濃度に余り影響されなかった。玄米中の残留量の10~65%が白米に残った。この白米への移行率は、浸透移行性のある農薬の方が非浸透移行性農薬よりも高い傾向にあった。炊飯によって残留農薬は多くの場合、減少したが、変化の程度は白米の炊飯と玄米の炊飯で異なり、白米の炊飯の方が消失率は高く、炊飯白米にまで移行したのは玄米中の残留量の0.9~5.5%（または<23%）であった。玄麦中の残留量の>80%はふすまに除去され、小麦粉(60%粉)に残るのは玄麦中残留量の3から18%と幅が狭かった。小麦粉の場合も全粒粉の場合も製パン過程では顕著な消失の認められないものが多かったが、ジチオカルバメート(マンゼブ)はETUに顕著に分解したほか、一部の有機リン剤で有意な消失が認められた。中華麺への加工では、小麦粉に添加されるkansuiの影響と推測される消失が塩基性で加水分解されやすい化合物で認められた。大豆から豆腐への移行率は<6~63%であった。過去に実施した同様な研究の結果も合わせて、各加工品への移行率と農薬の物理化学特性との関連について検討し、大豆から豆腐への移行率については、農薬の分配係数との相関傾向が認められた。GAP範囲内での実際の残留量ならびに小麦から小麦粉まで、玄米から白米までの限定された加工による残留量の変化を考慮するのみでも、調査した農薬の小麦、米、大豆からのTMDIの<20% (0.4~16%)に低下すると試算された。

玄麦から小麦粉への残留農薬の移行率については、本研究の結果ならびにJMPRに報告

されている加工係数(最大0.76)に基づき、全粒粉としての食用利用が無視できるレベルであれば、玄麦からの小麦粉の生成重量比(歩留まり)を参考にしたデホルト値(70%)の設定も可能であろうと提案された。

分担研究 1-2

畜産食品中の残留農薬の暴露量評価に関し、FAO、米国、EU、豪州における基準値設定方法とそれに係る試験ガイドライン、ガイダンス文書を収集し、JMPRによる評価法が示されているFAO文書については翻訳し、抜粋版に纏めた。FAO/JMPRおよびEU、豪州の畜産品への残留基準設定の方法は米国EPAの方法を基にしており、FAO/JMPRの方法はEPAのものと同一であった。

畜産品に厚生労働省の暫定基準が設定された約220農薬について、算定した畜産品からのTMDIとそのADI比率は、厚生労働省による一日摂取量調査または畜産品中残留農薬調査の結果と乖離が大きく、TMDIが著しい過大評価となっていることが明らかであった。

国際機関における畜産品への残留基準設定手順を基にしたEDI評価法、すなわち、餌の摂取に伴う家畜への残留農薬負荷量を理論的食餌由来最大負荷量ではなく、当該農薬をGAP最大残留条件で処理した餌中濃度の中央値に相当する残留農薬を含む餌を摂取させた際の家畜組織中濃度平均値(1997年以降のJMPR評価書でSTMR組織中濃度と称される)を組織中残留濃度として使用し、これに肉中の筋肉と脂肪の割合(牛では8:2、豚、家禽では9:1)を加味し、更に牛と豚で基準値に大きな差がある場合には牛と豚別とした畜産食品摂取量データを使って暴露量を算定する方法の有効性を検証した。検

証の対象にできたのは、畜産品に基準があり、ADIが判明している約170種の農薬のうち、畜産品からのTMDIのADI占有率の大きいもので、EDI評価に必要なデータが入手できた25農薬であった。

提案した方法で評価したEDIは、大部分の農薬でTMDIの<20%となったが、一部の農薬ではTMDIから大きくは減らず、ADI比も40%を超えたものもあった。それらのうちの1例は、ADIが著しく低い(0.3 μ g/kg/d)ため、提案の推定法のみでは対応できないと判断されるものであったが、その他は、LOQが基準値に設定されており、食餌由来一日負荷を大きく超える(>10倍)投与レベルで給餌試験をした場合でも暴露評価における残留量をLOQで評価したことによるものであった。このような場合は、負荷に対応したLOQ未満の値を暴露評価に採用することが適当と考えられた。

分担研究2

月経分類別に比較検討した。

血中Cd濃度：E地域、F地域では米中Cd濃度の最も低かったA地域に比べて明らかにそれぞれの月経分類で血中濃度は高かった。また、E地域とF地域との比較ではそれぞれの月経分類でE地域が高い傾向があったが、閉経後後期でF地域の方が高いことが明らかとなった。

尿中Cd濃度：すべての月経分類でE地域よりF地域の方が高い平均値を示し、現在のCd暴露はE地域の方が高いが、過去のCd暴露はF地域の方が高かったと考えることが出来る。

骨密度、尿中カルシウム濃度：骨密度は加齢とともに低下していくが、閉経後前期で、A地域よりE地域は有意に低く、閉経後後期で、A地域よりE地域およびF地域は低かった。

尿中カルシウム濃度では閉経前期、閉経移行期、閉経後前期で、A地域よりE地域およびF地域は有意に高かった。

腎機能：尿中 α 1-ミクログロブリン濃度は閉経移行期でF地域がむしろ低く、尿中 β 2-ミクログロブリン濃度は、F地域の閉経後期のみでA地域より高くなっていた。この変化を総合的に評価すれば、平均値の比較では腎機能には影響がないと考えられた。

骨密度、尿中カルシウム濃度：骨密度の大きな交絡因子であるBMI(body mass index)と非利き手の握力は、地域、各月経階層で差がなかった。それぞれの交絡因子を調整するため、骨密度(BMI)を従属変数とし、年齢、BMI、握力、Cd暴露指標として対数変換した血中Cd濃度または対数変換した尿中Cd濃度(クレアチニン補正後)、腎機能指標として対数変換した尿中 α 1-ミクログロブリン濃度(クレアチニン補正後)または尿中 β 2-ミクログロブリン濃度(クレアチニン補正後)を独立変数として重回帰分析を行った。骨密度は年齢、BMIや握力には有意の相関がみられるが、Cd暴露指標や腎機能指標とは相関していないことが明らかとなった。また、尿中カルシウム濃度に関しては、尿中 α 1-ミクログロブリン濃度または β 2-ミクログロブリン濃度と相関が見られたが、Cd暴露指標とは相関は見られなかった。

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)畜産物中残留農薬の暴露量評価法の精密化、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を得た。

- (1)：米，小麦，大豆の加工に伴う残留農薬の移行率と加工係数を13農薬で明らかにした。これら農産物からの残留農薬摂取量算定値は，適用範囲での実際の残留量と，精米，小麦粉への製粉を考慮するだけでも顕著に下がる。
- (2)：畜産品からの残留農薬の暴露量算定の精密化には，餌中濃度の中央値の残留農薬を含む餌を摂取した際の家畜組織中濃度平均値を組織中残留濃度として使用し，これに肉中の脂肪含量を加味し，さらに牛と豚で基準値に大きな差がある場合には牛と豚別の摂取量データを使って暴露量を算定する方法が有効であった。
- (3)：F地域の被験者はこれまでの調査地域の中で，Cd暴露が最も高い集団であると思なされるが，加齢などを調整するとCd暴露による腎機能の低下や骨密度低下への影響は見られず，カルシウム排泄量の増加も見られなかった。

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.* 95(1):20-31. 2004
- 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.* 196(1):114-23. 2004

- 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.* 97 (1): 83-92, 2005

2. 学会発表

- 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—」

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

厚生労働省科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

1.1 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

分担研究者 加藤 保博
（財団法人 残留農薬研究所）

厚生労働省科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

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

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

水稻，小麦，大豆に適用があり，この3品目からの厚生労働省暫定基準に基づく理論的最大の1日摂取量（TMDI）がADIを超えるか大きな割合を占めており，特に精密な暴露量評価が必要になると考えられる農薬13種（ジスルホトン，ホスファミドン，ジメトエート，メチルパラチオン，フェニトロチオン，カルバリル，ジクワット，パラコート，カルボフラン，クレトジム，エスフェンバレレート，マラチオン，マンゼブ）を調査対象とした。米国または豪州の試験圃場で水稻（ジャポニカ），小麦，大豆を栽培し，これに日本，米国または豪州で登録されている使用条件の範囲内で最大の残留量を生ずる条件および最大散布量の5倍の2条件で薬剤処理した。所要の分析法を開発し，精米と炊飯，大豆の豆乳化と豆腐製造，小麦の製粉と製パン・製麺（うどん，中華麺）の各過程における残留農薬の収支（原料農産物から加工品への移行率）と加工係数（加工品中残留濃度／未加工品中濃度）を測定した。原料農産物中残留農薬の各加工品への移行率および加工係数は，農薬および加工品ごとに異なったが，調査した大部分の農薬と主な加工品では農薬処理濃度に余り影響されなかった。玄米中の残留量の10～65%が白米に残った。この白米への移行率は，薬剤間の差が大きく，浸透移行性のある農薬の方が非浸透移行性農薬よりも高い傾向にあった。炊飯によって残留農薬は多くの場合，減少したが，変化の程度は白米の炊飯と玄米の炊飯で異なり，白米の炊飯の方が消失率は高く，炊飯白米にまで移行したのは玄米中の残留量の0.9～5.5%（または<23%）であった。玄麦中の残留量の>80%はふすまに除去され，小麦粉(60%粉)に残るのは玄麦中残留量の3から18%と比較的幅が狭かった。小麦粉の場合も全粒粉の場合も製パン過程では顕著な消失の認められないものが多かったが，ジチオカルバメート（マンゼブ）はETUに顕著に分解したほか，ジメトエート，ホスファミドンの有意な消失が認められた。中華麺への加工では，小麦粉に添加されるカンスイの影響と推測される消失が塩基性で加水分解されやすい化合物で認められた。大豆から豆腐への移行率は<6～63%であった。過去に実施した同様な研究の結果も合わせて，各加工品への移行率と農薬の物理化学特性との関連について検討し，大豆から豆腐への移行率については，農薬の分配係数との相関傾向が認められた。調査した残留農薬の摂取量算定値は，GAP範囲内での実際の残留量ならびに小麦から小麦粉まで，玄米から白米までの限定された加工による残留量の変化を考慮するだけでも，調査した農薬の小麦，米，大

豆からの TMDI（幼小児）の<20%（0.4~16%）に低下すると試算された。

研究協力者

坂 真智子 財団法人 残留農薬研究所
飯島 和昭 財団法人 残留農薬研究所
西田 真由美 財団法人 残留農薬研究所
狛 由紀子 財団法人 残留農薬研究所
森本 奈津子 財団法人 残留農薬研究所
長谷川 直美 財団法人 残留農薬研究所
鈴木 陽子 財団法人 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、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。本研究では、残留農薬基準の設定とより精密な暴露量評価に資するため、残留農薬基準が未設定または見直しが見込ま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ものが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。

B. 研究方法

1. 調査対象農産物

日本人による摂取量が多く、かつ、その加工過程で化学変化を伴わない物理的処理工程が大きな役割を占める米と小麦、ならびにわが国では豆腐とその2次加工品への加工の占める比率が高く、調査例がほとんどない大豆の3品目とした。

2. 調査対象農薬

国際基準および厚生労働省の残留農薬暫定基準と厚生労働省または JMPR の ADI、ならびに平成10年度から12年度までの国民栄養調査による米、小麦、大豆の摂取量に基づく TMDI が ADI を大きく超えるかまたはそれに占める割合が高い次の農薬を対象とした：ジスルホトン、ホスファミドン（以上、平成15年度）、ジクワット、ジメトエート、メチルパラチオン、フェニトロチオン（以上、平成16年度）、カルボフラン、クレトジム、エスフェンバレレート、マラチオン、およびマンゼブ（以上、平成17年度）。上記のほか、暫定基準を基にした場合の3品目による TMDI は ADI を超えてはいない（国際基準による TMDI は ADI を大きく超える）が、ジクワットと同様な残留挙動を示すと推定されるパラコート（大豆）についても調査した。

3. 農薬処理・農作物試料の調製

作物の栽培・農薬処理・ならびに収穫は、米国の残留試験用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、米国のほか、一部の農薬と作物（ホスファミドン処理小麦）では豪州の残留試験用作物栽培専門機関に委託した。

表1に試験地、農薬処理条件の概要を纏めた。栽培は、いずれも当該国で当該農産物の代表的栽培地域の試験圃場で実施した。当該作物に登録された代表的製

剤を農薬製剤に選び、栽培当該国（一部は日本）における登録使用条件（GAP）内で最大残留量となる散布条件（最大処理量，最大散布回数，最短収穫前禁止期間；1X区）で処理したほか，加工品の分析に十分な残留量を含んだ農産物を得ることができるよう，GAP 最高処理量の最大 5 倍量（5X区）でも処理した。ただし，ホスファミドンについては，日，米，豪州に登録はなく，GAP が入手できなかった。このため，キプロスにある同農薬の製剤メーカーによる一般的使用条件および 1968 年と 1972 年の JMPR 報告を参考にして散布条件を決めた。また，水稻では 1 倍濃度と 5 倍濃度の代わりに，PHI および 1 回当たり散布量は同じで，1 回散布と 4 回散布の 2 条件とした。

すべての薬剤とも，小麦は春小麦，米はジャポニカ種（一部はその他にインディカ種）の水稻，大豆は在来種を使用した。品種は当該国で一般的な品種を使用した。なお，ジクワットとパラコートは播種前に使用される除草剤としてではなく，高い残留を伴う収穫前の乾燥剤として使用した。収穫した小麦，水稻粃米，および乾燥大豆を冷凍条件で輸入し，加工または分析時まで凍結保存した。

4. 加工試料の調製

付表 2~4 に記載する方法で粃米，玄麦，大豆を加工および調理し，次に示す分析用試料を得た。各加工試料の生成量は付表 5 に纏めた。100 g の玄米からそれぞれ約 90 g，260 g，190 g の白米，炊飯白米，炊飯玄米を，また，100 g の玄麦からそれぞれ，約 57 g，96 g，158 g，86

g，82 g の小麦粉（60%粉），食パン，全粒粉食パン，うどん玉，中華麵玉を得た。また，100g の大豆からは 615~713 g の豆乳と 195~239 g のおから，175~261 g の豆腐を得た。なお，小麦（玄麦）の製粉と分別は，財団法人穀物検定協会に委託して，日本食品工業学会の「食品分析法」に定められたビューラー式テストミルによる製粉試験法に準拠して実施した。

水稻：穀粒，もみ殻，玄米（脱穀），白米，糠（精米処理），水洗玄米，玄米とぎ汁，水洗白米，白米とぎ汁（水洗処理），炊飯玄米，炊飯白米（炊飯処理），計 11 種類。

大豆：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），計 7 種類。

小麦：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），うどん玉，中華麵玉（二次加工，調理加工），計 9 種類。

5. 分析対象化合物標準品

図 1 に示す化合物（代謝物を含む）を分析対象とし，以下の農薬分析標準品を使用した。各標準品を正確に量りとり，ジクワットとパラコートは水に，ETU はメタノールに，マンゼブはシステイン-EDTA 溶液に，その他はアセトンに溶解して 200，400，500 または 1000 mg/mL の標準原液とした。

- ・ジスルホトン：関東化学製ジスルホトンスルホン（PSSO₂）およびジメトンチオルスルホン（POSO₂）。
- ・ホスファミドン：和光純薬工業製ホスフ

アミドン（純度 98.6%）および林純薬工業製 *N*-デスエチルホスファミドン（*N*-DEP）（純度 99.8%）。

- ・ ジメトエート：和光純薬工業製（純度 99.5%）。
- ・ メチルパラチオン：和光純薬工業製（純度 99.0%）。
- ・ フェニトロチオン：和光純薬工業製（純度 99.8%）。
- ・ カルバリル：和光純薬工業製（純度 100%）。
- ・ ジクワット：和光純薬工業扱い AccuStandard 製（Diquat dibromide monohydrate, 純度 99%）。
- ・ パラコート：和光純薬工業製（純度 99.0%）。
- ・ カルボフラン：林純薬工業製のカルボフラン（純度 99%），3-keto カルボフラン（同 99%），3-OH カルボフラン（同 99%）。
- ・ クレトジム：林純薬工業製のスルホン体（純度 99.6%）。
- ・ エスフェンバレレート：和光純薬工業製（純度 99.9%）。
- ・ マラチオン：和光純薬工業製（純度 100%）。
- ・ マンゼブ：和光純薬工業製マンゼブ（純度 91.0%）および ETU（純度 99.8%）。

6. 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。

- ・ 消泡剤：SH 5503（東レ・ダウ・コーニング・シリコン製）
- ・ システイン-EDTA 溶液：L-システイン塩酸塩一水和物（和光純薬工業製）

11.14 g と EDTA ニナトリウム（和光純薬工業製）11.07 g に水 160 mL を加えて溶解した後、12 mol/L 水酸化ナトリウム溶液（約 14~15 mL）を用いて、pH9.6 に調整したものを使用。

- ・ システイン/アセトニトリル溶液：L-システイン塩酸塩一水和物 2.5 g にアセトニトリル 150 mL を加えて、超音波洗浄機を 15 分間かけたものを使用。
- ・ C₁₈ ミニカラム：Bond Elut C₁₈, 1 g/6 mL (Varian 製)
- ・ 多孔性ケイソウ土カラム：CE1020 (Varian 製)
- ・ ポリスチレンミニカラム：Sep-Pak PS-2 カートリッジ，プラス (Waters 製)
- ・ 陽イオン交換樹脂ミニカラム：Poly-Prep ・ AG-50W-X8, H⁺ 200~400 mesh, ベットボリューム 2 mL (Bio-Rad 製)
- ・ シリカゲルミニカラム：Sep-Pak シリカゲルカートリッジ，プラス (Waters 製)
- ・ フロリジルミニカラム：Sep-Pak フロリジルカートリッジ，プラス (Waters 製)
- ・ アルミナミニカラム：Sep-Pak アルミナ N カートリッジ，プラス (Waters 製)

7. 装置

- ・ 天秤：メトラー精密天秤，Model PB 3002, AG245 (メトラー・トレド製)
- ・ ホモジナイザー：POLYTRON (KINEMATICA 製)
- ・ 精米機：QS-3 (東芝製)

- ・ 米とぎカップ：貝印製
- ・ 炊飯器：RCK-6DX（東芝製）
- ・ 粳摺り器：YANMAR ST50（ヤンマー農機株式会社製）
- ・ 豆乳メーカー：マイコン電気豆乳メーカー（ツインバード工業製）
- ・ ホームベーカリー：PY-D535（ツインバード工業製）
- ・ 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）
- ・ 高速液体クロマトグラフ：島津 10A VP（FLD）シリーズ（株式会社島津製作所）

8. 機器操作条件

8.1. ジスルホトン（GC）

8.1.1. 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

8.1.2. 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°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

8.2. ホスファミドン（GC）

8.2.1. 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°C 1 min-5°C/min-270°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

8.2.2. 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°C 1 min-5°C/min-270°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

8.3. ジメトエート，メチルパラチオン，

フェニトロチオンおよびカルバリル（GC）

8.3.1 穀粒，もみ殻，玄米，白米，糠，水洗玄米，玄米とぎ汁，水洗白米，白米とぎ汁，炊飯玄米，炊飯白米，豆乳，おからおよび豆腐試料

カラム：Rtx-200（Restek 製），内径 0.53 mm，長さ 30 m，膜厚 1.5 μm

温度：カラム 70°C 1 min-3°C/min-205°C 0 min-10°C/min-240°C 1 min，

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

8.3.2 大豆，水浸漬大豆，浸漬水，非凝固液，玄麦，大ふすま，小ふすま，60%粉，末粉，食パン（60%粉），う

どん玉および中華麺玉試料

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-270°C

1 min, 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

8.3.3 食パン (全粒粉) 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°C

1 min, 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

8.4 ジクワットおよびパラコート (HPLC)

カラム: Prodigy ODS3 (Phenomenex),

内径 4.6 mm, 長さ 250 mm

カラム温度: 40°C

溶離液: 水/アセトニトリル (90:10, v/v)

流速: 0.6 mL/min

測定波長: 励起 340 nm, 蛍光 430 nm

注入量: 10 μL

8.5. カルボフラン, 3-keto-カルボフラン (GC)

カラム: Rtx-5 (Restek 製), 内径 0.53 mm,
長さ 15 m, 膜厚 1.0 μm

温度: カラム 50°C 1 min-10°C/min-220°C

2 min, 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

8.6. 3-OH-カルボフラン (GC)

8.6.1. 小ふすまおよび中華麺玉以外の試料

カラム: Rtx-5 (Restek 製), 内径 0.53 mm,
長さ 15 m, 膜厚 1.0 μm

温度: カラム 80°C 1 min-10°C/min-220°C
10 min, 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

8.6.2. 小ふすまおよび中華麺玉試料

カラム: Rtx-5 (Restek 製), 内径 0.53 mm,
長さ 30 m, 膜厚 1.5 μm

温度: カラム 80°C 1 min-10°C/min-220°C

10 min, 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

8.7 エスフェンバレレート (GC)

カラム: Rtx-200 (Restek 製), 内径 0.53
mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.5 μm

温度: カラム 265°C, 注入口 280°C, 検出
器 300°C

ガス流量: キャリアー (He) 20.9 mL/min,

空気 60 mL/min, 水素 3 mL/min

注入量: 2 μL

8.8 マラチオン (GC)

カラム: Rtx-200 (Restek 製), 内径 0.53
mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.5 μm

温度: カラム 200°C, 注入口 250°C, 検出
器 280°C

ガス流量: キャリアー (He) 20.9 mL/min,

空気 60 mL/min, 水素 3 mL/min

注入量：2 μL

8.9 マンゼブ (HPLC)

カラム：L-column ODS

(化学物質評価研究機構製)，
内径 4.6 mm，長さ 250 m

カラム温度：40℃

溶離液：水/アセトニトリル (60:40, v/v)

流速：1.0 mL/min

測定波長：272 nm

注入量：20 μL

8.10. ETU (HPLC)

カラム：CAPCELL PAK C₁₈ AQ

(資生堂製)，
内径 4.6 mm，長さ 250 mm

カラム温度：40℃

溶離液：水/メタノール (98:2, v/v)

流速：0.8 mL/min

測定波長：240 nm

注入量：10 μL

8.11 クレトジム (HPLC)

カラム：L-column ODS

(化学物質評価研究機構製)，
内径 4.6 mm，長さ 250 mm

カラム温度：40℃

溶離液：メタノール/水/リン酸
(60:40:0.1, v/v/v)

流速：1.0 mL/min

測定波長：励起 254 nm

注入量：20 μL

9. 分析操作，試験溶液の調製法

各分析試料の抽出，精製方法（試験液調製方法）については，図 2 に纏めた。詳細

は各年度の報告書に記載した。

10. 添加回収率測定

無処理区の各分析用試料と各分析対象標準品の各組み合わせに対し，高濃度（0.02～4.0 ppm）と定量下限相当の低濃度（0.0004～0.01 ppm）の 2 種添加濃度で，3 反復の添加回収試験を行った。各試料，各分析対象別の添加濃度は結果の項の付表 4 に記載した。

11. 定量

11.1. ジスルホトン

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 を乗じて，それぞれをジ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。

11.2. ホスファミドン

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，ホスファミドンおよび 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ドンおよび 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 を乗じて，ホスファミドンとしての濃度を求め，ホスファミドンの濃度に加算した値を求めた。

11.3. ジメトエート，メチルパラチオン，フェニトロチオンおよびカルバリル (水稻分析時)

検量線作成用標準溶液を GC に注入し，縦軸にピーク高さ，横軸に重量をとって，

ジメトエート，メチルパラチオン，フェニトロチオンおよびカルバリルの検量線を作成した。この検量線より，試験溶液のジメトエート，メチルパラチオン，フェニトロチオンおよびカルバリルの重量を求め，試料中の残留濃度を算出した。

11.4 ジメトエート，メチルパラチオン およびフェニトロチオン（大豆および 小麦分析時）

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，ジメトエート，メチルパラチオンおよびフェニトロチオンの検量線を作成した。この検量線より，試験溶液のジメトエート，メチルパラチオンおよびフェニトロチオンの重量を求め，試料中の残留濃度を算出した。

11.5 ジクワットおよびパラコート

標準原液を混合し，0.01 mol/L 塩酸で希釈して，0.2, 0.5, 1.0, 1.5 および 2.0 mg/L 標準混合溶液を作成する。これらの溶液の 0.5 mL を各々の試料の陽イオン交換樹脂ミニカラム溶出液 5 mL に添加し，9 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 30 mL，1% フェリシアン化カリウム溶液 5 mL および 1% 過酸化水素水 10 mL を加え，室温で 5 分間放置する。その後，100 mL 容分液漏斗に移し，クロロホルム 20 mL で 2 回 5 分間振とう抽出し，クロロホルム層を分取する。クロロホルム層を硫酸ナトリウム 50 g を敷いたガラスろ過器に通過させて，脱水する。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，水 5 mL に溶解して，0.02, 0.05, 0.1, 0.15 および 0.2 mg/L の標準混合溶液を調製した。さらに 0.02 mg/L 標準混合溶

液を水で希釈して，0.004 mg/L 標準混合溶液を作成し，検量線作成用標準混合溶液とした。これらを HPLC に注入し，縦軸にピーク面積，横軸に重量をとって，ジクワットおよびパラコートの検量線を作成した。この検量線より，試験溶液のジクワットおよびパラコートの重量を求め，試料中の残留濃度を算出した。

11.6 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-カルボフランの残量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。

11.7 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。

11.8 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。

11.9 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。

12. 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) の値同士の合計値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. 分析法：添加回収率および変動係数

付表 4 に示すように、調査したすべて

の分析試料において、すべての分析対象化合物の、定量下限を含む 2 濃度水準での 3 反復の添加回収率はすべて 70~120% の範囲であり、その変動係数も <15% と良好であった。

2. ジスルホトン

2.1.大豆試料

大豆試料の各供試試料の分析結果（残留濃度）は表 4.1~4.3 に示した。PSSO₂ の値より POSO₂ の値の方が高い傾向を示した。

加工品への移行率を表 5.1. に示す。水浸漬操作により、乾燥大豆試料の 51% が浸漬大豆に残り、22% が浸漬水から検出された。

調理加工係数は、表 6.2. に示すように、水浸漬大豆 0.22, 浸漬水 0.059 であった。出発原料である大豆の残留濃度が低かったため、豆腐に至る過程における各供試試料の濃度を得ることが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できなかった。

2.2 小麦試料

小麦試料の各供試試料の分析結果（残留濃度）は表 4.4~4.6 に示した。PSSO₂ の残留値と POSO₂ の残留値は同程度であった。

加工品への移行率は表 5.2 に示した。製粉により、玄麦試料中の残留量の約 80% 以上がふすま等に除去されて、小麦粉（60% 製粉）には <8.2~16% が残留した。

調理加工係数は表 6.3. に示した。小麦粉の値は <0.14~0.29 であった。玄麦試料の残留濃度が低かった（0.007 ppm）ため、2 次加工品については調査しなかった。試験場所による相違は認められなかった。

3. ホスファミドン