

図 2.7.1. 分析法フローシート：エスフェンバレレート分析法 No.1

大豆試料：大豆 10 g

↓ + 水 20 mL

室温 30 分間放置

↓ + アセトン 100 mL

30 分間振とう

↓

吸引ろ過（ガラス繊維ろ紙使用 洗：アセトン 50 mL）

↓

減圧濃縮

↓

C<sub>18</sub> ミニカラム（Bond Elut C<sub>18</sub>, 1 g /6 mL）

↓ 前処理：アセトニトリル 5 mL + 水 5 mL

↓ 保持：濃縮液流下

↓ 洗浄：水/アセトニトリル（70:30,v/v）5 mL 1 分間吸引乾燥

↓ 溶出：アセトニトリル 8 mL

↓

減圧留去，窒素気流下乾固

↓

フロリジルミニカラム（Sep-Pak フロリジル 予洗：ヘキサン 5 mL）

↓ 保持：ヘキサン 5 mL × 2

↓ 溶出：ヘキサン/酢酸エチル（90:10,v/v）15 mL

↓

減圧留去，窒素気流下乾固

↓

アセトンに溶解

↓

GC-NPD

図 2.7.2. 分析法フローシート：エスフェンバレレート分析法 No.2

大豆試料：水浸漬大豆 10 g, 豆腐 10 g, 豆乳 10 mL, おから 10g  
↓ + 水 10 mL (おからのみ)  
↓ + アセトン 100 mL  
30 分間振とう  
↓  
吸引ろ過 (ガラス繊維ろ紙使用 洗：アセトン 50 mL)  
↓  
減圧濃縮  
↓  
C<sub>18</sub> ミニカラム (Bond Elut C<sub>18</sub>, 1 g /6 mL)  
↓ 前処理：アセトニトリル 5 mL + 水 5 mL  
↓ 保持：濃縮液流下  
↓ 洗浄：水/アセトニトリル (70:30,v/v) 5 mL 1 分間吸引乾燥  
↓ 溶出：アセトニトリル 8 mL  
↓  
減圧留去, 窒素気流下乾固  
↓  
フロリジルミニカラム (Sep-Pak フロリジル 予洗：ヘキサン 5 mL)  
↓ 保持：ヘキサン 5 mL×2  
↓ 溶出：ヘキサン/酢酸エチル(90:10,v/v) 15 mL  
↓  
減圧留去, 窒素気流下乾固  
↓  
アセトンに溶解  
↓  
GC-NPD

図 2.7.3. 分析法フローシート：エスフェンバレレート分析法 No.3

大豆試料：浸漬水 20 mL, 非凝固液 20 mL

↓ + 水 80 mL

↓ + 塩化ナトリウム 20 g

↓ + ヘキサン 80 mL×2

5 分間振とう

↓

ヘキサン層分取

↓

無水硫酸ナトリウム (50 g) による脱水後, 自然ろ過 (No.2 ろ紙使用 洗: ヘキサン 30 mL)

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

フロリジルミニカラム (Sep-Pak フロリジル 予洗: ヘキサン 5 mL)

↓ 保持: ヘキサン 5 mL×2

↓ 溶出: ヘキサン/酢酸エチル (90:10,v/v) 15 mL

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

アセトンに溶解

↓

GC-NPD

図 2.8.1. 分析法フローシート：マラチオン分析法 No.1

玄米試料：玄米 10 g, 白米 10 g, 水洗玄米 10 g, 水洗白米 10 g, 糠 2 g

↓ + 水 20 mL

室温 30 分間放置

↓ + アセトン 100 mL

30 分間振とう

↓

吸引ろ過 (ガラス繊維ろ紙使用 洗：アセトン 50 mL)

↓

減圧濃縮

↓

C<sub>18</sub>ミニカラム (Bond Elut C<sub>18</sub>, 1 g /6 mL)

↓ 前処理：アセトニトリル 5 mL + 水 5 mL

↓ 保持：濃縮液流下

↓ 洗浄：水/アセトニトリル (80:20,v/v) 5 mL 1 分間吸引乾燥

↓ 溶出：アセトニトリル 10 mL (糠：C<sub>18</sub>ミニカラム下部に NH<sub>2</sub>ミニカラムを接続)

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

フロリジルミニカラム (Sep-Pak フロリジル 予洗：ヘキサン 5 mL)

↓ 保持：ヘキサン 5 mL×2

↓ 溶出：ヘキサン/アセトン (90:10,v/v) 30 mL

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

アセトンに溶解

↓

GC-NPD

図 2.8.2. 分析法フローシート：マラチオン分析法 No.2

玄米試料：炊飯玄米 20 g, 炊飯白米 20 g  
↓ + 水 10 mL  
↓ + アセトン 80 mL  
ホモジナイザーによる研磨（洗：アセトン 20 mL）  
↓  
20 分間振とう  
↓  
吸引ろ過（ガラス繊維ろ紙使用 洗：アセトン 50 mL）  
↓  
減圧濃縮  
↓  
C<sub>18</sub>ミニカラム（Bond Elut C<sub>18</sub>, 1 g /6 mL）  
↓ 前処理：アセトニトリル 5 mL + 水 5 mL  
↓ 保持：濃縮液流下  
↓ 洗浄：水/アセトニトリル（80:20,v/v）5 mL 1 分間吸引乾燥  
↓ 溶出：アセトニトリル 10 mL  
↓  
減圧留去，窒素気流下乾固  
↓  
フロリジルミニカラム（Sep-Pak フロリジル 予洗：ヘキサン 5 mL）  
↓ 保持：ヘキサン 5 mL×2  
↓ 溶出：ヘキサン/アセトン（90:10,v/v）30 mL  
↓  
減圧留去，窒素気流下乾固  
↓  
アセトンに溶解  
↓  
GC-NPD

図 2.8.3. 分析法フローシート：マラチオン分析法 No.3

玄米試料：玄米とぎ汁 50 mL, 白米とぎ汁 50 mL

↓ + 水 50 mL

↓ + 塩化ナトリウム 10 g

↓ + ヘキサン 100 mL×2

5 分間振とう

↓

ヘキサン層分取

↓

無水硫酸ナトリウム (50 g) による脱水後, 自然ろ過 (No.2 ろ紙使用 洗:ヘキサン 30 mL)

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

フロリジルミニカラム (Sep-Pak フロリジル 予洗:ヘキサン 5 mL)

↓ 保持:ヘキサン 5 mL×2

↓ 溶出:ヘキサン/アセトン (90:10,v/v) 30 mL

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

アセトンに溶解

↓

GC-NPD

図 2.9.1. 分析法フローシート：マンゼブ分析法 No.1

玄米試料：玄米 5g  
小麦試料：玄麦 5g, 大ふすま 5g, 小ふすま 5g, 食パン（全粒粉） 5g  
↓  
↓ + EDTA-システイン溶液 35 mL  
↓ + クロロホルム 15 mL  
ホモジナイザー 約2分間 洗浄 水 3 mL  
↓  
遠心分離 1000g 5分間 20°C  
↓  
上澄み液分取（クロロホルム層捨てる）  
↓ + 0.4 mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム 2.5 mL  
pH7.5~7.8 に調製（6 mol/L HCl）  
↓  
水で 50mL に定容  
↓  
10 mL 分取（試料 1g 相当量）  
+ 0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル-ヘキサン 10 mL  
↓  
5分間手振り  
↓  
多孔性ケイソウ土カラム（CE 1020）  
<ナスフラスコ内 システイン飽和アセトニトリル 5 mL>  
10分間放置  
↓ 0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル-ヘキサン 20+20+20 mL  
↓  
減圧留去，窒素気流下乾固  
↓  
システイン飽和アセトニトリルに溶解  
↓  
HPLC/UV

図 2.9.2. 分析法フローシート：マンゼブ分析法 No.2

小麦試料：末粉 5 g, 60%粉 5 g, うどん玉 5 g, 中華麺玉 5 g, 食パン (60%粉) 5 g  
↓  
↓ + EDTA-システイン溶液 35 mL  
ホモジナイザー 約 2 分間 洗浄 水 3 mL  
↓  
遠心分離 1000g 5 分間 20°C  
↓  
上澄み液分取  
↓ + 0.4 mol/L 硫酸水素テトラブチルアンモニウム 2.5 mL  
pH7.5~7.8 に調製 (6 mol/L HCl)  
↓  
水で 50mL に定容  
↓  
10 mL 分取 (試料 1g 相当量)  
+ 0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル-ヘキサン 10 mL  
↓  
5 分間手振り  
↓  
多孔性ケイソウ土カラム (CE 1020)  
<ナスフラスコ内 システイン飽和アセトニトリル 5 mL>  
20 分間放置  
↓ 0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル-ヘキサン 20+20+20 mL  
↓  
減圧留去, 窒素気流下乾固  
↓  
システイン飽和アセトニトリルに溶解  
↓  
HPLC/UV



図 2.10. 分析法フローシート：ETU 分析法

玄米試料：玄米 10g

小麦試料：玄麦 5g, 大ふすま 5g, 小ふすま 5g,  
末粉 10g, 60%粉 10g, うどん玉 10g, 中華麺玉 10g,  
食パン (60%粉) 10g, 食パン (全粒粉) 10g

↓

水 20mL 30 分間放置

↓ + L-システイン塩酸塩-水和物 2g

↓ + フッ化カリウム 15g

↓ + メタノール 80mL

ホモジナイザー 約1分間 + 洗浄 メタノール 5mL

↓

30 分振とう

↓

吸引ろ過 (ろ紙 S95+ガラス繊維ろ紙使用 洗：メタノール 50 mL)

↓

減圧留去, 窒素気流下乾固 (30 mL 以下まで留去)

↓ + ヘキサン 50mL

5 分間振とう

↓

吸引ろ過 (ガラス繊維ろ紙使用、洗：水 5 mL + ヘキサン 5 mL)

↓

水層分取, 水で 50 mL に定容

↓

20 mL 分取 (4g 相当)

↓ + 1%塩化アンモニウム溶液 1 mL

↓ + 5mol/L NaOH(パスツールピペットで約 20 滴)

pH 8~9

↓

多孔性ケイソウ土カラム (CE 1020)

15 分間放置

↓ 溶出：ジクロロメタン 10mL×3 + 70mL

↓ + 2%ジエチレングリコール/アセトン 0.5mL

減圧留去, 窒素気流下乾固

↓

水/メタノール (98 : 2, v/v)

↓

HPLC/UV

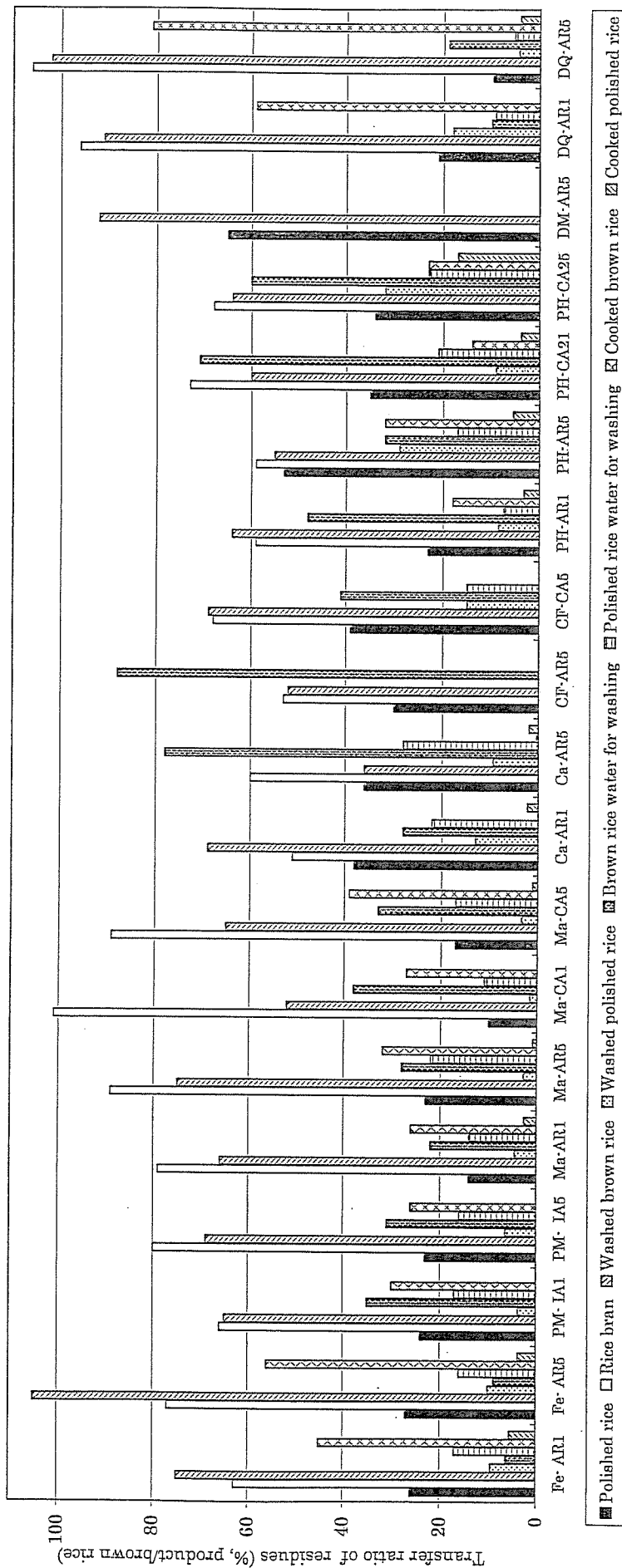


図 3.1. 米試料における各加工試料への移行率（玄米中残留量を 100 として算出）

Fe: フェニトロチオン, PM: メチルパラチオン, Ma: マラチオン, Ca: カルバリル, CF: カルボフラン (CF+3-OH-CF), PH: ホスファミドン (ホスファミドン *cis+trans*+N-デスエチルホスファミドン), DM: ジメトエート, DQ: ジクワット  
 1: 1X, 5: 5X



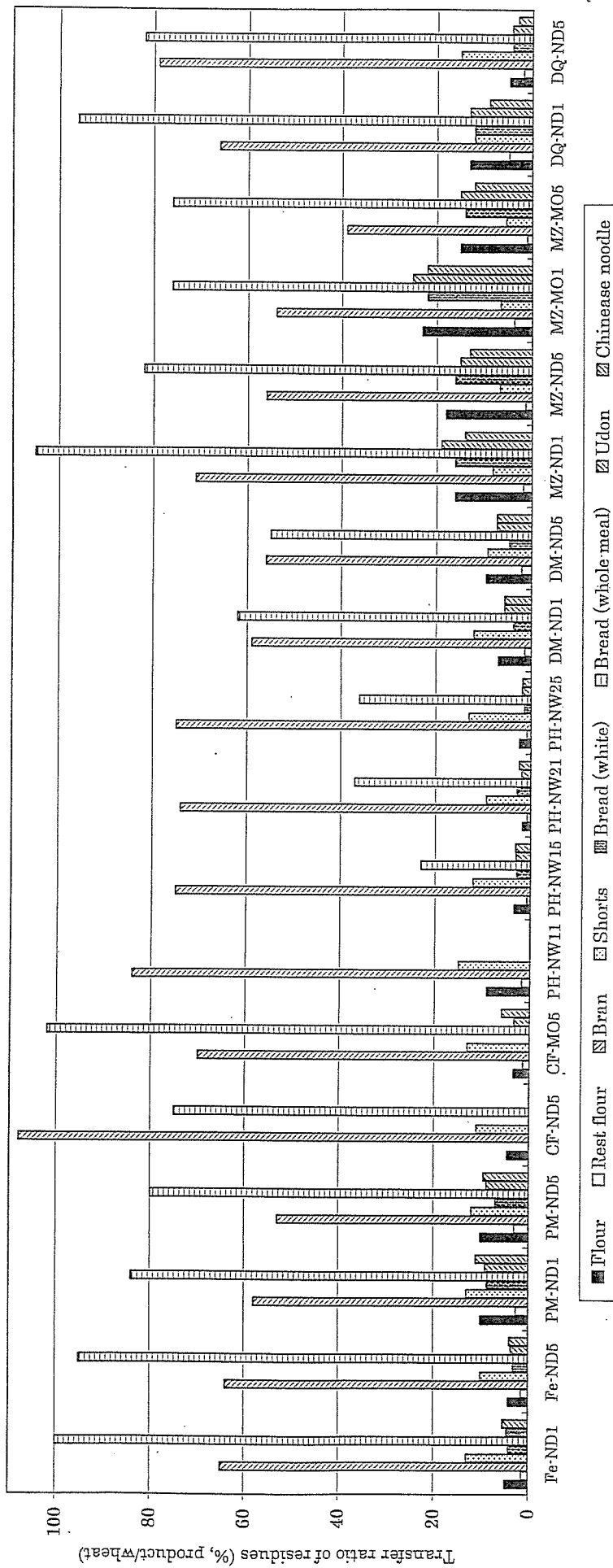


図 3.3. 小麦試料における各加工試料への移行率 (小麦粉中残留量を 100 として算出)

Fe: フェニトロチオン, PM: メチルバラチオン, CF: カルボフラン (CF+3-OH-CF),

PH: ホスファアミド (ホスファアミド *cis+trans*+N-デスエチルホスファアミド), DM: ジメトエート, MZ: マンゼブ,

DQ: ジクワット

1: 1X, 5: 5X

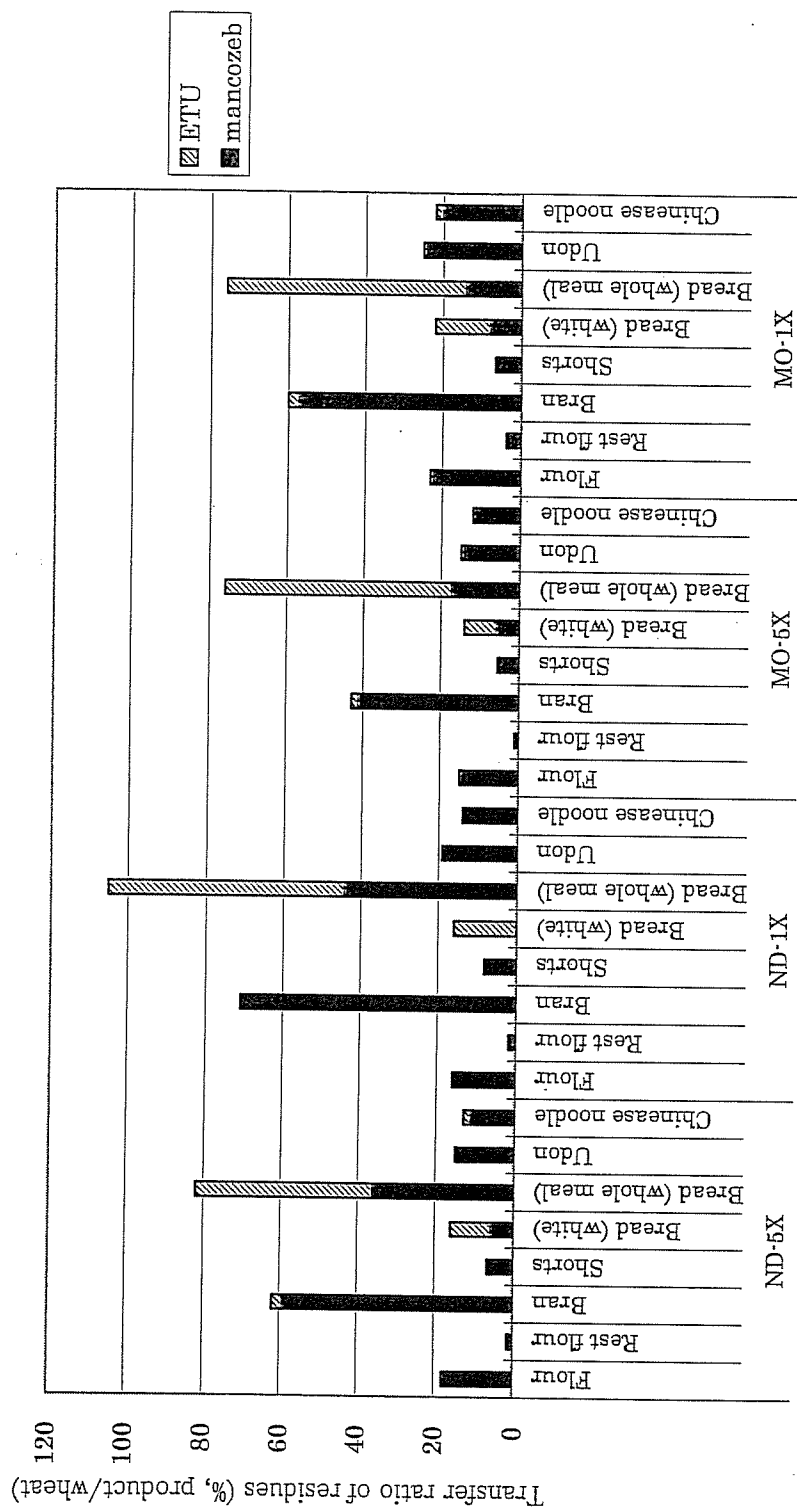


図 3.4. 小麦試料 (マンゼブ) における各加工試料への移行率 (玄麦中残留量を 100 として算出)

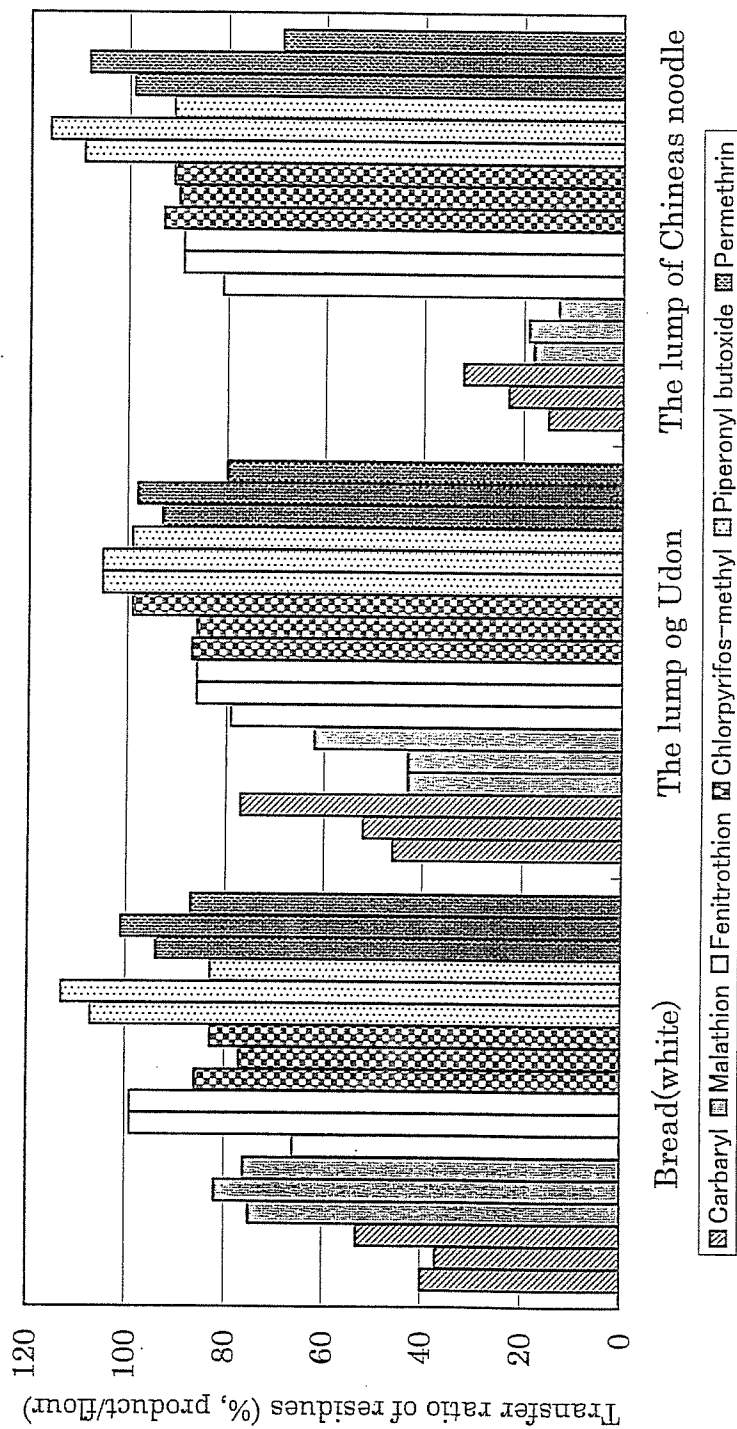


図 3.5. 小麦試料（二次加工品）における各加工試料の移行率の変動  
 （ポストハーベスト，小麦粉中残留量を 100 として算出）

左から保管期間：0, 1, 3 ヶ月

H14 年度汎用農薬分析調査等の試験結果暴露量精密化係数調査：小麦の加工および調理による残留農薬濃度変化に関する試験報告書から，ポストハーベスト（6 剤）の結果を図にした。

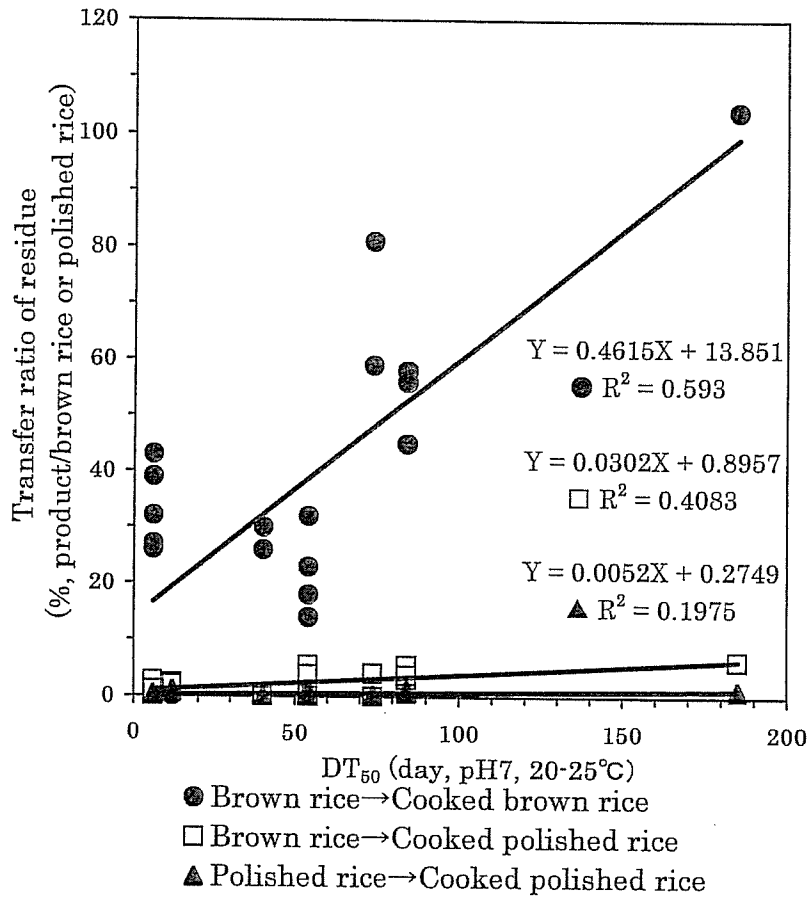


図 4. 炊飯玄米および炊飯白米への移行率と各農薬の加水分解性 ( $DT_{50}$ , pH7) との関係

H12 年度汎用農薬分析調査等の試験結果暴露量精密化係数調査：米の加工および調理による残留農薬濃度変化に関する試験報告書から、フェニトロチオン、ダイアジノン、マラチオンおよびカルバリルの結果を含めて図にした。それらの移行率は、それぞれ、玄米⇒炊飯玄米 58, 104, 43 および 1.1%, 玄米⇒炊飯白米 3.1, 6.4, N.D. および 1.9%, 白米⇒炊飯白米 0.74, 1.28, N.D. および 1.06% である。

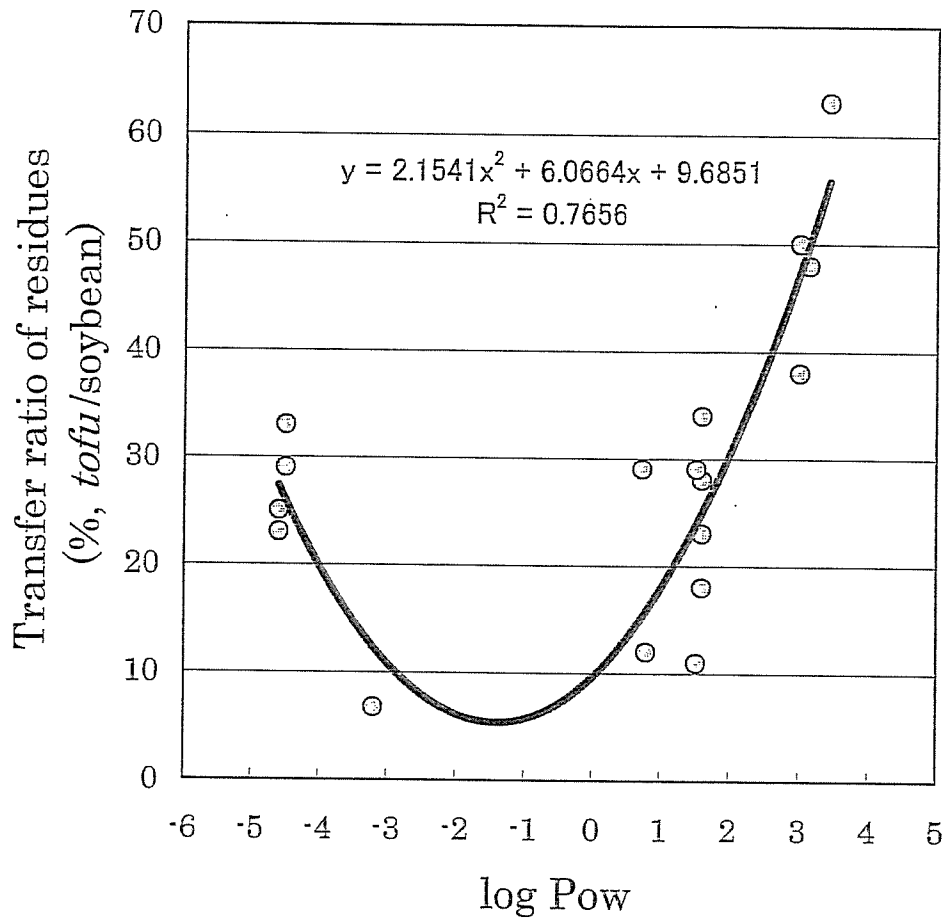


図 5. 豆腐への移行率と各農薬のオクタノール/水分配係数 (log Pow) との関係

H13 年度汎用農薬分析調査等の試験結果暴露量精密化係数調査：大豆の加工および調理による残留農薬濃度変化に関する試験報告書から、グリホサート、プロシミドンおよびオキサジキシルの結果を含めて図にした。それらの移行率は、それぞれ、6.8、48 および 29%である。



## 附表

## 付表 1. 米試料の加工調理方法，調製方法および部分試料の採取方法

### 1. 加工調理方法及び試料調製方法

- (1) 玄米： 穀粒(2.0~3.5 kg)をもみすり器を用いて，玄米ともみ殻試料に分けた（各重量測定）。
- (2) 白米： 玄米 540 g（約 3 合）を精米機にて精米し，白米と糠を分取した（各重量を測定）。精白度は白米として一般的な条件（重量比で玄米の 8%を除去）とした。
- (3) 水洗玄米，水洗白米： 玄米もしくは白米 250 もしくは 300 g を米とぎカップにはかりとり，水 375 もしくは 450 mL を加え，約 20 秒間洗浄し，とぎ汁を分取した。新たに水 250 もしくは 300 mL を加え同様の操作を 3 回繰り返した（洗浄回数 4 回）。最後の洗浄を終えた後，水洗した玄米もしくは白米をざるに移し，15 分間放置し自然乾燥した（重量を測定）。とぎ汁の容量を測定した。
- (4) 炊飯玄米： 前記の水洗玄米 180 g（約 1 合）に水 300 mL を加え，玄米炊飯モード（115 分炊飯）で炊飯し，炊飯後に重量を測定した。
- (5) 炊飯白米： 前記の水洗白米 180 g（約 1 合）に水 200 mL を加え，白米炊飯モード（50 分間炊飯）で炊飯し，炊飯後に重量を測定した。

### 2. 部分試料の採取方法

- (1) 穀粒，玄米，白米，もみ殻，水洗玄米，水洗白米： 試料調製後，約 150 g を超遠心粉碎機を用いて処理（40 メッシュ以下）し，均一化したものから採取。
- (2) 糠，炊飯玄米，炊飯白米，玄米とぎ汁，白米とぎ汁： 試料調製後，攪拌し均一化したものから採取。

## 付表 2. 大豆試料の加工調理方法, 調製方法および部分試料の採取方法

### 1. 加工調理方法及び試料調製方法

(1) 水浸漬大豆, 浸漬水: 大豆 200 g に水 1000 mL を加え, 室温 (約 23℃) で一晩放置後, 水浸漬大豆 (水で膨潤した状態の大豆) と浸漬水を分離し, それぞれの重量および容量を測定した。

(2) 豆乳, おから: 水浸漬大豆 290 g (乾燥大豆当たり約 130 g) および水 900 mL を豆乳メーカーにセットし, 破碎蒸豆過程を実施し完了後, ろ過して豆乳とおからに分離し, それぞれの容量および重量を測定した。

(3) 豆腐, 非凝固液: 前記の豆乳 700 mL の温度を 70℃にし, ぬるま湯 50 mL ににがり 10 mL を溶解したものを 2~3 回にわけて加え, 10 分間放置した。これを豆腐型に移し, 300 g の重しをのせて 20 分間水分を出し, 豆腐の重量および非凝固液の容量を測定した。

### 2. 部分試料の採取方法

(1) 大豆: 超遠心粉碎機を用いて, 40 メッシュ以下に粉碎した。

(2) 水浸漬大豆, 豆腐: ミキサーを用いてホモジナイズした。

### 付表 3. 小麦試料の加工調理方法，調製方法および部分試料の採取方法

#### 1. 加工調理方法及び試料調製方法

(1) 小麦の脱穀，製粉は財団法人 穀物検定協会において実施した。

(2) 食パン（60%製粉）： ホームベーカリーのパンケースにドライイースト 2.7 g，砂糖 17.5 g，強力粉 160 g，60 %製粉 120 g，スキムミルク 5 g，塩 5 g，バター 20 g，水 190 mL を順に加え、食パンメニュー 1 斤用（ふつう）モードで調理した。焼き上がった後、室温にて 30 分間放置して重量を測定した。

(3) 食パン（全粒粉）： ホームベーカリーのパンケースにドライイースト 2.7 g，砂糖 14 g，強力粉 160 g，全粒粉（玄麦を粉碎したもの）120 g，スキムミルク 5 g，塩 5 g，シヨートニング 20 g，水 170 mL を順に加え、全粒粉パンメニュー 1 片用モードで調理した。焼き上がった後、室温にて 30 分放置して、重量を測定した。

(4) 中華麺玉： ステンレス製のボールに水 80 mL およびかんすい\*) 5 mL を加え混合して、次に 60%製粉 200 g を加え混合した。ボールの中で塊にまとめて、塊をビニール袋に入れ、空気を抜いて、口の端をしばって密閉し、室温で 60 分間放置した。その後、重量を測定した。

\*) かんすい： 20%炭酸カリウム， 3.3%炭酸ナトリウム水溶液

(5) うどん玉： ステンレス製のボールに 60%製粉 200 g を入れ、そこに水 90 mL および塩 10 g を加え混合した溶液を注ぎ入れて練り、ボールの中で塊にまとめた。塊をビニール袋に入れ、空気を抜いて、口の端をしばって密閉し、25℃で 2 時間放置した。その後、重量を測定した。

#### 2. 部分試料の採取方法

(1) 玄麦： 試料調製後，約 150 g を超遠心粉碎機を用いて処理（40 メッシュ以下）し、均一化したものから採取。

(2) 食パン： ミキサーを用いて均一化したものから採取。

(3) 中華麺玉，うどん玉： 塊から採取。