

表1-4 洗浄によるコマツナからのBHCの除去

試料	洗剤	洗浄	すすぎ1回目	すすぎ2回目	すすぎ3回目	洗浄後 残留量	洗浄前 残留量	除去効率 (%)
		除去量(上段: ppm、下段: 除去%)				(ppm)	(ppm)	
散布同日 収穫品	使用	1.86	0.86	0.64	0.54	4.20	8.10	48.3±3.7
		22.5±4.8*	10.6±1.4	8.0±0.5	7.1±1.3			
	使用せず	0.66	0.56	0.27	0.24	6.30	8.03	22.0±4.8
散布5日後 収穫品	使用	0.30	trace	trace	trace	2.80	3.10	9.7±4.9
		9.5±4.9	0.1±0.4	0.1±0.4	0.0			
	使用せず	0.07	0.01	trace	trace	3.00	3.08	2.3±1.1
		2.0±1.1	0.2±0.4	0.1±0.4	0.0			

*平均値(%)±標準偏差(n=3)

・文献番号 2

「野菜に残留する農薬の除去に関する研究
(第2報) サントウサイおよび他の野菜
に残留する農薬の除去性について」

出浦 浩：食品衛生学雑誌 13 (1), 68-
73, 1972.

【処理】農薬散布歴既知の農場野菜のサントウサイを用いて、ヒ酸鉛、スミチオン(フェニトロチオン) およびエルサン(フェントエート)の洗剤洗浄効果を検討した。播種1ヶ月後の9月17日に0.07%エルサン乳剤と0.3%ヒ酸鉛の混液を散布した。次いで9月29日に0.07%スミチオン乳剤、0.05%エルサン乳剤、0.35%ヒ酸鉛の混液を10m²あたり5L散布し、翌日に収穫して試料とした。ヒ素はモリブデンブルー法、鉛は原子吸光法、有機リン剤はガスクロ法で測定した。洗浄液には直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの0.04%水溶液を用い、水道水を対照とした。また、サントウサイ以外に、0.35%ボルドー(銅)水和剤散布後、0.07%スミチオン乳剤を散布したキュウリ、同様のボルドー水和剤散布後、0.1%マラチオン乳剤を散布したトマト及び0.1%ジメトエート乳剤散布後、0.1%DDVP乳剤を散布したキャベツの組

み合わせについても、それらの除去性を検討した。

振り洗い：試料700gを洗浄液3L中で、茎を1本ずつ手で3回こすり洗い、ついで上下に10回振り洗った(1.5分)。次に水中での振りすすぎ(15秒)を、液を替えて3回繰り返した。

ブラシ洗い：試料700gを洗浄液3L中に入れ、ガラス器具洗浄用のブラシ(毛の長さ3.5cm、幅9cm)で葉面を1ヶ所10回ずつこすり洗いした後、上と同様にすすぎを3回繰り返した。

浸漬洗い：試料300gを洗浄液3L中に2分間浸漬し、上と同様にすすぎを3回繰り返した。

【結果及び考察】洗浄液およびすすぎ液中の溶出農薬量と処理試料中の残存量との合計を洗浄前の全付着量として洗浄評価し、ヒ素の結果を表2-1に、鉛を表2-2に示した。

ヒ素について、家庭で一般に行われる振り洗いでは、洗剤洗浄と1回目のすすぎのみで86%が除去され、対照の水洗浄の74%と有意な差を認めた。ブラシ洗いでは振り洗いよりも更に高い除去率を示し、1回目のすすぎまでに洗剤洗浄では93%、水洗浄

でも 90%が除去された。また、浸漬洗いでは洗浄段階での除去効果はいずれも低かったが、すすぎにより 94%を除去できた。

振り洗いによる鉛の除去性に関して、洗剤洗浄の除去率は水洗浄に比較して高かったが、すすぎを繰り返すことで両者共に

96%の除去率であった。ブラシ洗いでは振り洗いに比べて洗浄段階での除去率は高かった。浸漬洗いでは洗浄時除去は低かったが、すすぎにより除去効果は高められた。

表2-1 洗浄によるサントウサイからのヒ素の除去

洗浄方法	洗剤	洗浄	すすぎ1回目	すすぎ2回目	すすぎ3回目	洗浄後残留量	洗浄前残留量	除去効率 (%)
		除去量(上段:ppm、下段:除去%)				(ppm)	(ppm)	
振り洗い	使用	6.8	3.5	1.0	0.4	0.5	12.2	96.3±2.2
	使用せず	56.7±3.0*	29.6±0.9	7.1±3.1	2.9±0.6	0.6	11.5	
ブラシ洗い	使用	8.8	1.8	0.6	0.3	0.1	11.6	99.1±2.4
	使用せず	76.4±3.0	16.4±2.5	4.3±2.2	2.0±1.2	0.2	9.8	
浸漬洗い	使用	7.2	1.7	0.5	0.2	0.2	9.8	97.3±2.3
	使用せず	72.6±2.0	17.5±0.4	5.4±1.9	2.1±0.1	0.9	14.5	
浸漬洗い	使用	3.4	10.2			0.9	14.5	93.8
	使用せず	23.5	70.3			0.6	9.3	
浸漬洗い	使用	1.6	7.1					93.5
	使用せず	17.2	76.3					

*平均値(%)±標準偏差(n=3)

表2-2 洗浄によるサントウサイからの鉛の除去

洗浄方法	洗剤	洗浄	すすぎ1回目	すすぎ2回目	すすぎ3回目	洗浄後残留量	洗浄前残留量	除去効率 (%)
		除去量(上段:ppm、下段:除去%)				(ppm)	(ppm)	
振り洗い	使用	3.5	1.2	0.4	0.4	0.2	5.7	96.0±2.6
	使用せず	61.3±1.8*	19.7±1.2	6.4±1.5	7.5±1.1	0.3	7.3	
ブラシ洗い	使用	2.8	2.6	0.9	0.7	0.4	12.2	97.0±3.2
	使用せず	38.9±1.7	36.0±1.1	12.8±1.3	8.5±2.4	0.1	6.1	
浸漬洗い	使用	71.2±2.5	7.8±1.9	13.6±1.1	5.3±3.0	2.6	28.0	90.7
	使用せず	5.1	20.3			1.6	9.0	
浸漬洗い	使用	18.2	72.5					83.4
	使用せず	3.4	4.1					

*平均値(%)±標準偏差(n=3)

スミチオンの除去性を表2-3に、エルサンの場合を表2-4に示した。スミチオンの振り洗いでは、洗剤洗浄および3回のすすぎでも33%の除去率しか得られず、対照も29%であった。一方、洗剤を用いたブラシ洗いでは、全行程で

71%の除去率、対照の水は43%であった。他方、浸漬洗いでは洗剤使用で21%、対照では12%の除去率しか得られなかった。

エルサンの振り洗いでは、洗剤使用の場合25%の除去率しか得られず、対照も同程度であ

った。一方、洗剤を用いたブラシ洗いでは、振り洗いに比べて約2倍の効果が見られたにも拘らず、47%の除去率であり、対照の水は30%に止まった。他方、浸漬洗いでは洗剤使用で20%、対照では10%の除去であった。

スミチオンとエルサンの低い除去性には、内部浸透が考えられたので、外部及び内部分布を求めた結果、内部浸透率はスミチオン44%、エルサン50%であり、かなりの内部浸透を認めた。分布率から求めた外部付着量に対する洗浄効果では、スミチオンの場合、洗剤使用の振り洗い全行程により58%が、対照は52%の除去率となった。洗剤使用のブラシ洗いでは、126%に、対照は76%になった。また、浸漬洗いでは、洗剤使用が37%、対照は22%になった。洗剤ブラシ洗いにおいて、100%を超えた部分は内部

浸透したものが溶出したものと考えられた。

キュウリ/スミチオンの組み合わせの振り洗いでは、洗剤洗浄により32.6%が除去され、流水すすぎを加えることにより92.6%の洗浄効果が得られた。対照では27.0%が90.7%となった。一方、洗浄パッド擦り洗いでは、洗剤洗浄により48.1%の除去が、流水すすぎを加えることによりほぼ100%の洗浄効果となった。対照では27.0%が90.7%となった。

トマト/マラチオンの手擦り洗いでは、洗剤洗浄により11.1%の除去が、流水すすぎを加えることにより94.4%の洗浄効果となった。対照では3.7%が88.9%となった。洗浄パッド擦り洗いでは、洗剤洗浄により50.0%の除去が、流水すすぎを加えることによりほぼ100%の洗浄効果となり、対照では33.3%が90.7%となった。

表2-3 洗浄によるサントウサイからのスミチオンの除去

洗浄方法	洗剤	洗浄	すすぎ1回目	すすぎ2回目	すすぎ3回目	洗浄後残留量 (ppm)	洗浄前残留量 (ppm)	除去効率 (%)
		除去量(上段:ppm、下段:除去%)						
振り洗い	使用	0.85 19.0±1.4*	0.29 6.2±1.1	0.20 4.4±0.5	0.13 3.1±0.3	2.89	4.36	32.7±2.6
	使用せず	0.82 17.3±0.9	0.55 4.9±1.2	0.19 4.1±1.2	0.13 3.0±0.6	3.26	4.65	29.3±1.9
ブラシ洗い	使用	1.55 44.4±2.4	0.55 15.7±1.4	0.20 6.2±1.7	0.13 3.5±1.6	0.99	3.42	70.7±4.9
	使用せず	0.99 27.5±2.3	0.35 9.6±1.1	0.12 3.5±0.2	0.08 2.2±0.6	1.96	3.50	42.7±2.8
浸漬洗い	使用	0.64 12.6	0.40 7.9			4.04	5.08	20.5
	使用せず	0.40 9.5	0.12 2.9			3.68	4.20	12.4

*平均値(%)±標準偏差(n=3)

表2-4 洗浄によるサントウサイからのエルサンの除去

洗浄方法	洗剤	洗浄	すすぎ1回目	すすぎ2回目	すすぎ3回目	洗浄後残留量	洗浄前残留量	除去効率 (%)
		除去量(上段:ppm、下段:除去%)				(ppm)	(ppm)	
振り洗い	使用	0.70	0.29	0.24	0.09	4.04	5.36	25.0±7.0
		14.8±6.7*	5.0±1.9	3.7±2.0	1.5±0.2			
	使用せず	0.65	0.31	0.24	0.13	1.26	5.59	
ブラシ洗い	使用	2.11	0.53	0.19	0.12	3.15	6.10	46.8±4.3
		34.7±0.4	7.1±3.6	3.2±0.2	1.8±0.7			
	使用せず	1.06	0.39	0.12	0.10	3.72	5.39	
浸漬洗い	使用	0.65	0.40			4.10	5.15	20.4
		12.6	7.8					
	使用せず	0.34	trace			3.22	3.56	
		9.6	0					9.6

*平均値(%)±標準偏差(n=3)

キャベツ/DDVP の振り洗いでは、9.63ppm の残留量は洗剤洗浄により5.00ppm、流水すすぎを加えることにより0.53ppm に減少した。対照では6.30ppm の残留量がそれぞれ3.52ppm、0.54ppm となった。手擦り洗いでは、8.33ppm の残留量は洗剤洗浄により5.93ppm、流水すすぎを加えることにより0.37ppm に減少した。対照では5.56ppm の残留量がそれぞれ3.70ppm、0.56ppm となった。洗浄時に低い除去率でも、流水すすぎにより除去効果は顕著に高められた。

文献番号 3

「小麦粉中の有機リン農薬について」
河村葉子, 武田明治, 内山 充, 堺 敬一,
石川英樹: 食品衛生学雑誌 21 (1), 70-
74, 1980.

【処理】輸入玄麦中の残留マラチオンについて、玄麦の製粉分画におけるマラチオンの分布及び小麦粉の貯蔵による減少並びに加熱処理による変化をガスクロ法により検討した。

製粉分画: 輸入玄麦をブレイキロールに

次いでスムーズロールのテストミルにかけ、3段階のブレイキロール画分と大ふすま画分及び3段階のスムーズロール画分と小ふすま画分に製粉し、分析試料とした。

小麦粉の貯蔵: 製粉した小麦粉を室温で貯蔵し、1, 2, 3, 4ヶ月後の残留量を測定した。

小麦粉の加熱処理: 小麦粉 30g を 10cm 四方の耐熱容器に薄く広げて 160, 180, 200 及び 220°C に設定した電気炉で 15 分間加熱した。また、180°C, 30 及び 45 分間の加熱処理も行った。

加水小麦粉の加熱処理: 小麦粉 30g にそれぞれ 10, 20, 30ml の水を加えてペースト状にし、10cm 四方の耐熱容器に薄く広げて 180°C で 15 分間加熱した。

沸騰水処理: 小麦粉 30g に 20ml の水を加えて団子状(直径約 2cm)にし、沸騰水 800ml で 5 分間加熱した。

【結果及び考察】各製粉画分のマラチオン残留量を表 3 に示した。マラチオン残留量はブレイキロール (B) 及びスムーズロール (M) 共に後の画分になるに従い高くな

り、大ふすままたは小ふすまが最も高くなった。一般の小麦粉に使用されるものは、B1, B2 及び M1 画分にあたり、それらにおける残留量は玄麦の 10~15%であった。

大ふすま及び小ふすまに玄麦残留量の約 85%が存在したことから、主に種皮、胚芽部分に残留していることが考えられた。

表3 玄麦中の残留マラチオンの製粉過程における分布

製粉画分	玄麦 No.1			玄麦 No.2			玄麦 No.3		
	画分比率 (%)	残留濃度 (ppm)	残留量比率 (%)	画分比率 (%)	残留濃度 (ppm)	残留量比率 (%)	画分比率 (%)	残留濃度 (ppm)	残留量比率 (%)
玄麦	-	2.90	-	-	2.36	-	-	5.16	-
プレーキロール1	5.8	0.25	0.5	6.9	0.24	0.6	5.7	0.38	0.5
プレーキロール2	7.2	0.36	0.9	7.9	0.36	1.1	7.5	0.53	0.7
プレーキロール3	2.2	0.94	0.7	1.9	0.69	0.5	2.3	1.60	0.8
スムースロール1	43.1	0.33	5.0	41.5	0.36	5.7	47.1	0.75	7.6
スムースロール2	9.7	0.95	3.2	12.1	0.92	4.1	9.3	2.22	4.4
スムースロール3	2.4	1.60	1.3	2.5	1.45	1.4	2.0	3.66	1.6
大ふすま	21.7	8.85	66.4	21.6	8.55	72.8	21.3	15.30	69.9
小ふすま	7.9	8.05	21.9	5.6	6.55	13.8	4.8	13.90	14.4

貯蔵によって小麦粉中のマラチオンは、2ヶ月間で 45%に、4ヶ月間で 30%に減少した。

加熱処理では、160℃、15 分間加熱で 65%が残存したが、180℃では 42%、200℃では 25%、220℃では 6%の残存率であった。また、180℃で 30 分間の加熱により痕跡程度の残存となった。同量の水を加えてペースト状にした小麦粉の加熱処理では、無加水加熱処理の 42%の残存に対して、83%のマラチオンが残存した。沸騰水による加熱処理では、団子から 49%が、汁から約 20%が検出された。

・文献番号 4

「ピレスロイド系殺虫剤の洗浄による減少と煮沸処理による減少」

宇野正清, 陰地義樹, 谷川 薫: 食品衛生学雑誌 25 (3), 261-263, 1984.

【処理】モデル的にりんご及びハウレンソウの表面に付着させたピレスロイド系農薬

4 種 (アレスリン, レスメスリン, フタルスリン, パーメスリン) の洗浄及び煮沸処理による減少をガスクロ法で分析した。

付着用ピレスロイド/ヘキササン溶液: 20℃に冷却したピレスロイド系殺虫剤スプレーを開封し、揮発性成分が揮散後、残留物をヘキササンに溶解して 500 μg/ml 溶液を調製した。

洗剤溶液: 2 メーカーの家庭用中性洗剤 (直鎖アルキルベンゼン系) を水で希釈して各 0.15%溶液を調製した。

付着法: 付着用ピレスロイド/ヘキササン溶液 1ml を 200~300g のりんご 1 個, またはハウレンソウ 100g の表面全体に付着させ、溶媒を揮散させた。

洗浄法: 試料と洗剤溶液 2L をポリ瓶に入れ、横型往復振とう機で 5 分間振とうした後、5L の水で 2 回すすぎ洗いした。

煮沸処理：試料 100g と水 200ml をガラス容器に入れ、5 分間煮沸した。

【結果及び考察】りんごとハウレンソウに

おけるピレスロイドの洗浄による除去結果を表 4-1 に示したが、比較対照としてシミチオン（フェニトロチオン）乳剤も例示した。

表4-1 洗浄によるりんご及びハウレンソウからのピレスロイド農薬の除去

試料	洗剤	洗浄温度 (°C)	残留率 (%)				
			アレスリン	レスメスリン	フタルスリン	パーメスリン	フェニトロチオン
りんご	使用せず	40	4.5	6.2	5.0	7.7	2.6
	洗剤A使用	40	3.4	5.0	3.1	3.8	2.3
	洗剤B使用	40	3.0	3.8	3.1	3.7	1.8
ハウレンソウ	使用せず	18	38	52	63	60	7.6
	使用せず	40	29	31	51	47	5.9
	洗剤A使用	18	32	44	56	48	5.8
	洗剤A使用	40	25	20	41	24	3.2
	洗剤B使用	18	32	40	48	44	3.9
	洗剤B使用	40	22	18	32	26	3.1

りんごでは温湯の洗剤洗浄によりいずれのピレスロイドも 95%以上除去された。ハウレンソウの温湯洗浄では 29~51%が残り、りんごの 4.5~7.7%の残留に比べて除去効果は低かった。また、温湯の洗剤洗浄でも 18~41%が残り、いずれのピレスロイドも 80%以上の除去は困難であった。シミチオン乳剤の洗浄除去率と比較すると、ピレスロイドはかなり除去され難い殺虫剤

と思われた。ハウレンソウの煮沸処理によるピレスロイドの減少を表 4-2 に示した。ピレスロイドを水に添加して煮沸したコントロールでは、4~43%の減少であったが、ハウレンソウでは処理試料及び煮汁中の合計量として 6~20%が残留したに過ぎなかった。

表4-2 煮沸によるハウレンソウからのピレスロイド農薬の除去

試料	煮沸時間 (分)	残留率 (%)			
		アレスリン	レスメスリン	フタルスリン	パーメスリン
ハウレンソウ	本体	3.6	1.2	2.2	1.7
	煮汁	16	7.2	17	7.8
	計	19.6	8.4	19.2	9.5
ハウレンソウ	本体	3.4	1.2	2.8	2.4
	煮汁	7.9	4.7	7.9	4.4
	計	11.3	5.9	10.7	6.8
コントロール	5	57	83	70	96

・文献番号 5

「農薬の食品調理処理における挙動（第 2 報）—食品試料」

温 國慶，島本隆光，西原 力，近藤雅臣：衛生化学 31 (4)，256-259，1985.

【処理】白菜，にんじん，じゃがいも及びグリーンピースを農薬標準溶液に浸漬して

試料を調製し，調理処理を施した後の農薬残存量をガスクロ法で分析した。使用農薬は，クロルフェンビンホス-E及び-Z，ダイアジノン，ジクロルボス，ジメトエート，EPN，IBP，モノクロトホス-E，フェニトロチオン，フェンチオン，ディルドリン，クロロタロニルの 12 種であり，

これらを有機溶媒（ヘキサン、ベンゼン、クロロホルム、アセトン）に溶解して 1000 $\mu\text{g/ml}$ 溶液とした。なお、農薬乳剤としてスミチオン（フェニトロチオン）乳剤及びダイアジノン乳剤を水で希釈して用いた。

試料調製：グリーンピースはそのまま、白菜はその葉芯部を約 10mm 角に、じゃがいも及びにんじんは約 10x10x (2-3) mm 片に切り、農薬溶液 1000 $\mu\text{g/ml}$ 中に室温で 30 分間浸漬した。口紙上で一夜風乾し、その 2g を精秤して 1 試料とした。

水洗い：水 1L 中に試料を入れ、1 分間ガラス棒でゆるやかに攪拌した後、金網で水切りの一連の操作を 3 回繰り返した。

洗剤洗い：0.15% に希釈した台所用中性洗剤溶液 100ml 中に試料を入れ、3 分間静置した後、水洗いと同様に操作した。

煮る：水 5ml を入れた共栓試験管に試料

を入れ、15 分間加熱した後、試料と煮汁に分けた。

揚げる：天ぷら油 10ml を入れた共栓試験管を油浴で 180°C に保ち、これに試料を入れて 3 分間浸した後、油切りした。

焼く：メタルバス中で 180°C に保った共栓試験管に試料を入れ、15 分間加温・放置した。

酢漬け：4% 酢酸溶液 10ml 中に試料を浸し、密栓して 20°C の暗所で 3 日間保存した後、試料と漬け液に分けた。

アルコール漬け：40% エタノール溶液 10ml 中に試料を浸し、密栓して 20°C の暗所で 3 日間保存した後、試料と漬け液に分けた。

【結果及び考察】農作物の調理処理における農薬の消長を表 5 にまとめた。

表5 農産物の調理処理による農薬の消長

農薬名	農作物名	残留量 (μg)	調理後の残存率(%)										
			水洗い 試料	洗剤洗い 試料	煮る 試料	煮汁	揚げる 試料	揚げる 揚げ油	焼く 試料	酢漬け 試料	漬け液	アルコール漬け 試料	漬け液
デルトリン	白菜	210.1	55.9	51.0	78.0	20.8	13.5	62.7	82.9	75.2	22.1	76.2	18.1
クロロピリフェス	白菜	37.5	77.7	72.7	41.1	44.9			37.4	105.0	11.8		
クロルフェンピホス-E	白菜	123.7	41.5	8.4	29.4				40.0	23.2			
	じゃがいも	10.4	39.1	6.1	25.8		4.1		25.8				
クロルフェンピホス-Z	白菜	169.4	26.6	<6.6	32.3				34.3	16.5			
	白菜	101.2	65.7	20.8	19.1				6.2	92.2			
DDVP	じゃがいも	17.1	77.2	26.3	11.7		7.6		5.9				
	グリーンピース	22.0	50.0	<9.1	28.1		35.9		<4.6				
	にんじん	38.3	38.7	28.0	36.8		<5.3		35.5				
ジメト	白菜	627.0	89.5	73.8	52.3	40.0	58.4	33.3		25.0	49.6	23.9	44.5
	白菜	16.2	66.0	36.3	53.7					23.1			
EPN	じゃがいも	10.8	30.7	<24.1	50.0		<15.7		69.4				
	グリーンピース	3.4	79.7	39.2			<5.0						
	にんじん	6.9	70.3	28.7	66.1		<24.6		<33.9				
IBP	白菜	129.5	21.2	8.0	65.3				23.1	16.4			
	白菜	281.9	14.6	<4.4	16.9				93.6	19.9			
モノクロトホス	じゃがいも	119.3	18.1	<8.4	13.0		43.6		33.9				
	グリーンピース	112.1	17.0	5.6	10.6		27.8		37.1				
	にんじん	77.6	22.6	<6.4	13.4		46.1		94.4				
フェント	白菜	30.8	70.1	51.3	56.1				26.5				
	にんじん	11.9	62.2	34.1	31.6		<8.4		<16.8				
ダイアジノン	白菜	215.6	75.7	69.0	49.2	23.1	41.0	43.1	66.3	<0.5	<0.5	15.8	69.1
ダイアジノン乳剤	白菜	180.5	87.6	77.9	57.7	52.1	30.2	67.0	46.0	<0.5	<0.5	19.9	77.9
フェニトロチオン	白菜	226.9	75.5	62.3	50.9	23.2	22.2	51.8	44.8	28.3	58.7	16.8	64.4
フェニトロチオン乳剤	白菜	270.0	72.3	60.6	28.6	38.8	11.8	59.0	40.2	43.8	35.3	13.2	50.6

白菜の水洗いでは、クロルフェンピホス、IBP、モノクロトホスが、にんじん

では、DDVP、モノクロトホスが、また、じゃがいもでは、クロルフェンピホス、

モノクロトホスが約 60%以上除去された。グリーンピースのモノクロトホスの残存率は 17%であり、モノクロトホスは 4 種農作物において水洗いによって顕著に除去された。

洗剤洗いでは、DDVP 及び EPN に関して 4 種農作物共に 60%以上の除去効果がみられた。また、水洗いによって農薬除去効果がみられた上記例は、洗剤洗いでもその効果が確認された。

白菜を煮た場合の処理試料と煮汁中の残存率では、ディルドリンの約 80%は試料中に残存し、ダイアジノン、ジメトエート、フェニトロチオン及びクロロタロニルも 50%程度が試料中に残存した。一方、クロルフェンビンホス、DDVP、モノクロトホスの試料中の残存率は極めて低かった。

白菜を油で揚げた場合の処理試料と油中の残存率では、ディルドリンの 14%、フェニトロチオンの 22%は試料中に残存し、残りは油に移行した。しかし、ダイアジノンでは 41%、ジメトエートでは 58%が試料中に残存した。

焼いた場合には、白菜またはにんじんのモノクロトホスは 93%以上残存し、白菜とダイアジノン、ディルドリンまたはジメトエートでは、それぞれ 66%、83%、62%の残存であり、じゃがいもと EPN では 69%が残存した。

白菜の酢漬けのディルドリン、クロロタロニル及び DDVP は、処理試料中にそれぞれ 75%、105%、92%の残存がみられたが、これ以外は漬け液中に多く存在した。なお、ダイアジノンは処理試料、漬け液共に 0.5%以下の残存であり、これはダイアジノンが酸性下で速やかに加水分解されること

に起因すると考えられた。

白菜のアルコール漬けでは、ディルドリンのみ処理試料中の残存率が高く 76%の残存であった。

ダイジノン乳剤及びスミチオン乳剤を用いた白菜の調理処理における影響について、数値に若干の違いがみられたが、本実験条件下での農薬の挙動にはほとんど影響を与えなかった。

・文献番号 6

「小麦の製粉及び調理加工後における有機リン系農薬の残留」

堀 義宏，長南隆夫，佐藤正幸，岡田迪徳：食品衛生学雑誌 33 (2)，144-149，1992.

【処理】クロルピリホスメチル及びマラチオンが残留した玄麦から、それぞれの食品製造用途に応じて製粉した小麦粉を用いて作製した食品中の農薬残留量をガスクロ法で分析した。

パン：小麦粉，塩，砂糖，イーストフード，イースト，ショートニングを用いて常法により生地を作製し，195~200℃40 分間で焼成した。

ラーメン：小麦粉，かん水，色素を用いて常法により生地を作製し，沸騰水中で 3~6 分間茹でた。

スパゲティ及びうどん：小麦粉と食塩水を用いて常法により生地を作製し，沸騰水中で 7 分間茹でた。

カステラ：小麦粉，卵，砂糖を用いて常法により生地を作製し，190℃40 分間で焼成した。

スポンジケーキ：小麦粉，卵，砂糖，バター，牛乳を用いて常法により生地を作製し，160℃40 分間で焼成した。

クッキー：小麦粉，卵，砂糖，バター，

膨張剤を用いて常法により生地を作製し、170℃15分間で焼成した。

てんぷら衣：小麦粉を水でとき、サラダ油を用いて130～160℃3分間で揚げた。

【結果及び考察】小麦、小麦粉、ふすま及び食品中のクロルピリホスメチル及びマラチオンの残留量を表6にまとめた。小麦粒の中心部から得られた小麦粉が1等粉で、さらにその外側から得られた小麦粉が2等粉であり、ふすまの混入する割合は1等粉に比べて2等粉の方が高い。クロルピリホスメチルの残留量は、1等粉で不検出～0.056ppm、2等粉で0.002～0.16ppm、ふすまで0.018～1.0ppmであった。一方、マラチオンは、1等粉で0.002～0.055ppm、2等粉で0.024～0.10ppm、ふすまで0.081～1.5ppmであった。ふすまにおける農薬残存率は、クロルピリホスメチルが61～

てんぷら衣中のクロルピリホスメチルは、揚げた後に46～60%、マラチオンは26～27%が残存した。

小麦に残留する農薬は製粉、調理加工により減少し、1等粉を用いた食品では小麦中の残留濃度の6%以下になったが、2等粉使用の食品の残存率は高かった。

・文献番号7

「ジクロロボス等20種農薬をモデル的に

89%(平均76%)、マラチオンが47～114%(79%)であり、小麦中に残留する農薬の約80%がふすまに残存した。

小麦中に残留する農薬は小麦粉に約2～20%残存したが、焼成作製のパン等ではカステラの一例外を除き、クロルピリホスメチルは52～75%、マラチオンは56～88%の残存率を示した。

茹で処理の食品(ラーメン、スパゲティ、うどん)では、クロルピリホスメチルは茹でることにより約半分以上が消失した。一方、マラチオンでは、スパゲティの一例外を除き、茹でることにより検出されなくなったが、ラーメンの場合はかん水の影響によりマラチオンが加水分解され、生地段階で100%消失していた。なお、茹で汁中の両農薬の残存率は0～3%程度であった。

添加したばれいしょ、にんじんにおける洗浄・調理過程での減少度の検討」

杉林幸子、濱田郁子、三島郁子、吉川典子、片岡寿理、川口恵代、藤本祐子、扇間昌規、伊藤蒼志男：日本食品化学学会誌 2(2), 97-101, 1995.

【処理】有機リン系農薬12種(ジクロロボス、ダイアジノン、ジメトエート、マラチオン、メチルパラチオン、フェニトロチ

表6 小麦、小麦粉、ふすま及び食品中での農薬の残留

番号	小麦		作製食品	等級	画分比率 (%)	小麦粉				ふすま				食品				
	CP-Me (ppm)	MEP (ppm)				CP-Me		MEP		画分比率 (%)		CP-Me		MEP		CP-Me		MEP
					(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	(ppm)	(%)	
1	0.033	0.13	パン	1級	45	0.005	7	0.015	5	24	0.086	63	0.38	70	0.002	6.0	0.007	5.4
2	0.005	0.017	パン	1級	41	nd	0	0.002	5	24	0.018	86	0.081	114	nd	0	0.001	5.9
3	0.064	0.22	ラーメン	1級	50	0.008	6	0.022	5	24	0.22	83	0.73	80	0.001	1.6	nd	0
			スパゲティ	1級	50	0.008	6	0.022	5						0.003	4.7	0.005	0.5
4	0.009	0.080	ラーメン	1級	50	0.001	6	0.008	5	24	0.023	61	0.21	63	nd	0	nd	0
			スパゲティ	2級	18	0.002	4	0.024	5						nd	0	nd	0
5	0.18	0.77	うどん	1級	58	0.026	8	0.055	4	24	0.67	89	1.5	47	0.007	3.9	nd	0
			カステラ	1級	45	0.038	6	0.008	6						0.004	1.3	nd	0
6	0.31	0.063	クッキー	1級	45	0.038	6	0.008	6	24	1.0	77	0.24	91	0.010	3.2	0.003	4.8
			衣	2級	15	0.051	2	0.026	6						0.009	2.9	0.002	3.2
			うどん	1級	51	0.056	10	0.033	7						0.012	4.0	nd	0
			カステラ	1級	33	0.046	5	0.036	5						0.008	2.7	0.005	2.0
7	0.30	0.25	クッキー	2級	39	0.16	20	0.10	16	24	0.93	74	0.94	90	0.070	23.3	0.048	19.2
			衣	2級	39	0.16	20	0.10	16						0.022	7.3	0.008	3.2

*CP-Me: クロルピリホスメチル、*MEP: マラチオン

オン、パラチオン、フェントエート、フェンスルホチオン、エディフェンホス、EPN、ホサロン)、有機窒素系農薬 6 種 (オキサミル、クロルプロファム、エチオフェンカルブ、ベンダイオカルブ、カルバリル、アミトラズ) 及び有機塩素系農薬 2 種 (エンドリン、p,p'-DDT) の計 20 種を選び、これらの農薬が 0.1~1.0ppm 残留するようにばれいしょ及びにんじんに塗布・添加した。試料を洗浄あるいは調理した後、各種農薬の残存量をガスクロ法で分析した。

農薬添加法：塗布法を用いた。即ち、所定の濃度のアセトン溶液を調製して、はけで均等に全面に塗布した後、風乾した。

水洗い：試料とその 5 倍量の精製水を入れたガラス容器を、振とう機により 100 回/分の速度で 1 分間振とうした。次に水を入れ換えて同様に 2 分間振とうした。この操作を繰り返した後、金網で水切りした。

洗剤洗い：試料の 5 倍量の市販台所用合成洗剤 0.15% 溶液中に試料を浸漬した後、ブラシで試料表面全体を 10 往復ずつ擦り洗いし、上記と同様に水洗いした。

皮剥き：試料を串で突き刺して持ち、表面の農薬が再付着しないように皮剥き器により皮を剥いた。

茹でる：試料の 10 倍量の精製水を沸騰させ、これに銀杏形に切断した試料を入れて 5 分間茹でた後、水切りした。

炒める：約 10ml の油をひいたフライパンに銀杏形に切断した試料を入れて 3 分間中火で炒めた後、油切りした。

揚げる：試料の 20 倍量のサラダ油を 180℃に加熱し、さいの目切りの試料を 2 分間揚げた後、油切りした。

【結果及び考察】洗浄効果について、いず

れの試料においても水洗いと洗剤洗いには有意な差はみられなかった。ばれいしょに比べ、にんじんのほうが全体的に残存率が高くなっていったが、これは付着性の違いや表皮の浸透性の違いなどが考えられた。

調理方法では、皮を剥くことが農薬の除去に効果的であり、ほとんどの農薬で残存率が 1% 以下となった。油で揚げた場合には、にんじんのジメトエート、ばれいしょのアミトラズを除き、高い減少度 (95% 以上) がみられた。茹でた場合には、水溶性の高い農薬の減少が顕著であったが、エンドリン、DDT の残存率は 30~50% であった。また、油を使用した処理を行うことで脂溶性の高い農薬に顕著な減少がみられた。

モデル実験ではあるが、これらの処理を行うことにより、実際の残留農薬摂取量は残留分析値より相当減少することが明らかになった。

・文献番号 8

「フェニトロチオン等 12 種農薬をモデル的に添加したピーマン、ぶどう及びほうれんそうにおける洗浄・調理過程での消長」吉川典子、杉林幸子、片岡寿理、川口恵代、藤本祐子、中西裕子、西田真琴、三島映子、森山恵子、扇間昌規、伊藤誉志男：日本食品化学学会誌 3 (1), 57-63, 1996.

【処理】有機リン系農薬 7 種 (クロルピリホス、ダイアジノン、EPN、エトプロホス、フェニトロチオン、マラチオン、キナルホス)、有機窒素系農薬 3 種 (カルバリル、エチオフェンカルブ、フェプロカルブ) 及び有機塩素系農薬 2 種 (ピリフェノックス-E、ピリフェノックス-Z) の計 12 種を選び、試験溶液濃度として 0.1~1.0ppm となるように、これらの農薬を浸漬法にてピーマ

ン、ぶどう及びほうれんそうに添加した。なお、ピーマンでは、キナルホス、カルバリル、ピリフェノックス・E、ピリフェノックス・Zの4種を、ほうれんそうでは、エトプロホス、キナルホス、ピリフェノックス・E、ピリフェノックス・Zの4種を対象外とした。これら試料について、洗浄及び調理過程での農薬の減少を機器により分析した。

農薬添加法：浸漬法を用いた。所定の濃度の5%アセトン溶液を試料の5倍量調製して、試料をこの中で5分間振とう・浸漬した後、一晚風乾した。

水洗い：試料とその5倍量の精製水を入れた蓋付き容器を、振とう機により120回/分の速度で1分間振とうした。次に水を入れ換えて同様に2分間振とうした。この操作を繰り返した後、金網で水切りした。

洗剤洗い：試料の5倍量の市販台所用合成洗剤0.5%溶液中に試料を浸漬した後、振とう機により120回/分の速度で2分間振とうし、洗浄液を捨てた後、上記と同様に水洗いした。

亜塩素酸ナトリウム処理：試料の5倍量の0.05%亜塩素酸ナトリウム溶液中に試料を10分間浸漬し、浸漬液を捨てた後、上記と同様に水洗いした。

次亜塩素酸ナトリウム処理：試料の5倍量の0.066%次亜塩素酸ナトリウム溶液（有効塩素100ppm）中に試料を10分間浸漬し、浸漬液を捨てた後、上記と同様に水洗いした。

皮剥き：ぶどうについて、表面の農薬が再付着しないようにピンセットにより皮を剥いた。

茹でる：ピーマン、ほうれんそうについて、試料の10倍量の精製水を沸騰させ、

これに細切した試料を入れて5分間茹でた後、水切りした。

炒める：ピーマン、ほうれんそうについて、ティースプーン3杯のサラダ油をひいたフライパンに細切した試料を入れて中火で3分間炒めた後、油切りした。

【結果及び考察】全体的に、いずれの試料でも4種の洗浄方法の違いが個々の農薬の残存率に劇的な変化を与えなかった。ピーマンでは水洗いによる8種農薬の残存率は、個々の農薬に左右されず70%程度であり、この現象は他の3種類の洗浄でも観察された。ぶどうでは、水溶性が高いエチオフェンカルブやマラチオンでは除去率は高く、水溶性が余り高くないダイアジノンも同様に残存率は低かった。しかし、フェノブカルブは水溶性農薬にも拘わらず、高い残存率であった。ほうれんそうでは、対象8農薬のうち水溶性の低いフェニトロチオンが特に高い残存率を示したが、マラチオンとダイアジノンの除去率が高かったように、その極性と洗浄除去率との間にあまり相関性はみられなかった。亜塩素酸ナトリウムまたは次亜塩素酸ナトリウム処理による残存率減少効果も期待外れであり、いずれの試料でも水洗いまたは洗剤洗いとの顕著な差はみられなかった。

皮剥き、茹でる、炒めるの調理過程では、皮剥きが最も農薬の除去には効果的であり、フェノブカルブを除く7種農薬の除去率は80%以上であった。ぶどうの果皮を通過して内部浸透したと思われるフェノブカルブについては、洗浄結果と同様に高い残存率を示した。ピーマン及びほうれんそうを茹でることによる8種農薬の消長では、両試料共に水溶性の低いクロルピリホス及び

EPNが高い残存率を示したが、その他6種農薬ではいずれの場合も70%以上の減少が見られた。ピーマンは炒めることにより茹でに比べてクロルピリホス及びEPNの残存率は低くなり、エチオフェンカルブ及びフェノブカルブの残存量は検出限界以下となった。一方、ほうれんそうでは茹でに比べて炒めることによりEPNを除き、その残存率は高くなった。

モデル実験ではあるが、洗浄及び調理方法を選択することにより、農作物中の残留農薬量が相当減少することが明らかとなった。

・文献番号9

「葉もの野菜における有機リン系農薬の残留性について」

鈴木順子, 江森みどり, 高柳幸夫, 金子 博, 石川忠正, 藤井邦彦, 谷口 隆: 食品衛生研究 47 (12), 75-80, 1997.

【処理】生育中の葉もの野菜の小松菜にジクロロボス, マラチオン, フェントエート, EPN, イソキサチオンの5種有機リン系殺虫剤を散布して、その経日変化と調理過程での消長をガスクロ法により検討した。

種まきから約40日後に5種混合農薬の

1000倍希釈液(通常使用濃度)及び200倍希釈液を葉から滴が軽く落ちる程度に散布した(通常散布量)。散布1, 3, 8, 15, 29日後に残留量を、また、散布1日後の小松菜を用いて調理過程での消長を調査した。

水洗い: 小松菜の茎葉20gを600mlの精製水を入れたビーカー中で1分間振り洗いし、水切りした。

茹でる: 600mlの精製水をビーカー中で沸騰させ、これに小松菜の茎葉20gを入れて1分間茹で、水切りした。

炒める: 3cm幅に切った小松菜の茎葉20gを予め加熱したフライパン(油なし)に入れ、1分間炒めた。

【結果及び考察】表9-1に散布農薬の経日変化を示した。通常使用濃度(1000倍希釈)の散布では、散布1日後の1株あたりジクロロボスは38.1 μ g(1.75 μ g/g)の残留であり、他の4種類の農薬は350~430 μ gの残留であった。散布3日後にはジクロロボスは検出限度以下となり、マラチオンは15日後に、その他3農薬は29日後に検出限度以下となった。200倍希釈では、通常濃度散布に比較してそれらの残留量は多く、消失までの日数も長くなった。

表9-1 小松菜における農薬残留の経日変化

散布後日数	生育状態 (g/株)	散布濃度	残留量 (μ g/株)				
			ジクロロボス	マラチオン	フェントエート	EPN	イソキサチオン
1日	21.8	1,000倍希釈	38.1	350.7	345.3	407.2	431.6
		200倍希釈	226.7	1,808.9	1,582.8	1,312.7	1,367.7
3日	23.0	1,000倍希釈	ND	208.3	306.5	324.7	412.3
		200倍希釈	10.8	1,187.9	1,224.2	1,071.8	1,350.3
8日	47.5	1,000倍希釈	ND	8.0	20.4	97.8	121.1
		200倍希釈	ND	167.2	344.3	452.2	553.3
15日	68.4	1,000倍希釈	ND	ND	2.7	17.1	45.1
		200倍希釈	ND	14.3	36.9	89.6	80.7
29日	324.5	1,000倍希釈	ND	ND	ND	ND	ND
		200倍希釈	ND	ND	ND	ND	ND

表 9-2 に調理による農薬の消長結果を示した。水洗いによる 5 種農薬の残存率は EPN の 78.3% からイソキサチオンの 97.4% の範囲内であった。なお、洗いの農薬量と処理小松菜の農薬量の合計を基準にした残存率は、ジクロロボス及び EPN ではさほどの相違はみられなかったが、マラチオン 69.4%、フェントエート 74.2%、イソキサチオン 79.9% であった。茹でた場合にはマラチオンの残存率は 9.6% であり、

残りは茹で汁に溶出した。また、フェントエートは 33.2%、EPN 及びイソキサチオンでは半量以上が残存した。ジクロロボスについては、処理試料に 12.6%、茹で汁中に 27.4% 残存したが、残り約 60% の所在は不明であった。炒めた場合、ジクロロボスを除く 4 種農薬はほとんど残存し、除去されなかった。ジクロロボスについては、約半量が残存したが、残りは揮散したものと推測された。

表9-2 調理による農薬残留量の変化

調理方法	ジクロロボス	マラチオン	フェントエート	EPN	イソキサチオン
	残留・溶出量(上段: $\mu\text{g/g}$ 、下段: 無処理を基準とした%)				
無処理	1.75	16.09	15.84	18.68	19.80
	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
水洗い	1.65	13.68	14.08	14.63	19.29
	94.3	85.0	88.9	78.3	97.4
茹でる	0.22	1.55	5.26	9.99	12.58
	12.6	9.6	33.2	53.5	63.5
炒める	0.87	16.22	15.13	17.91	20.90
	49.7	100.8	95.5	95.9	105.6
洗い水	0.14	6.04	4.89	4.50	4.85
	8.0	37.5	30.9	24.1	24.5
茹で湯	0.48	14.58	10.44	8.03	6.37
	27.4	90.6	65.9	44.5	32.2

・文献番号 10

「キャプタン等の残留農薬含有国産農作物の調理・加工過程での消長」

吉川典子, 開原亜樹子, 中西裕子, 西田真琴, 三島映子, 森山恵子, 扇間昌規, 伊藤誉志男: 日本食品化学学会誌 5 (1), 14-18, 1998.

【処理】市販国産農作物のうち農薬残留を確認した小松菜, ししとう, たまねぎ, 白菜, いちご, キウイフルーツ及びりんごを用いて調理及び加工過程における農薬の消長をガスクロ法により検討した。

皮剥き: 表面の農薬が再付着しないよう

に包丁で果皮を除去した。

茹でる: 鍋に試料の 10 倍量の精製水を入れて沸騰させ, これに細切した試料を入れて 5 分間茹でた。

炒める: 約 8ml のサラダ油をひいたフライパンに細切した試料を入れ, 3 分間炒めた。

揚げる: 試料の 20 倍量の油を 180°C に加熱し, 細切した試料を 1 分間揚げた。

ジャム加工: いちごとりんごについて, 全果に対して 1/2 量の砂糖を加えて鍋で煮詰めた。

【結果及び考察】試験に供した農作物は表

10 のとおりであり、果実では皮剥きとジャムの調理過程での消長を検討した。
ム加工、野菜では茹でる、炒める、揚げる

表10 試験に供した農作物の農薬残留量

	農作物名	農薬名	残留量(μg/g)
果実	りんご	キャプタン	0.220
		クロルピリホス	0.019
	キウイフルーツ	フェニトロチオン	0.670
	いちご	キャプタン	0.847
		エンドスルファン	0.162
	いちご	プロパニル	0.044
野菜	小松菜	ダイアジノン	0.019
	ししとう	エンドスルファン	0.201
	たまねぎ	プロパニル	0.018
	白菜	EPN	0.059

キウイフルーツとりんごの皮剥き効果について、りんごのキャプタン及びクロルピリホスは皮剥きによりそれらの残存量は検出限界以下となった。またキウイフルーツのフェニトロチオンは皮剥きにより98%除去された。りんごといちごのジャム加工では、りんごのキャプタンは、59.1%除去され、クロルピリホスのりんごジャム中の残存量は検出限界以下となった。また、いちごのキャプタン、エンドスルファン及びプロパニルの除去率は、それぞれ88.2%、36.4%、11.4%であった。

野菜の調理過程の消長では、小松菜中のダイアジノンは、茹でることにより65.1%が除去され、炒めた場合と揚げた場合ではそれぞれ55.6%、83.6%が除去された。ししとう中のエンドスルファンは、茹でた場合に61.1%が除去され、炒めた場合は75.4%、揚げた場合87.8%が除去された。たまねぎ中のプロパニルの除去は、茹でることではほとんど効果なく、その97.8%が残存した。しかし、炒めることにより

87.5%が、揚げることにより95.1%が除去された。白菜のEPNでは、茹でることによる除去率は80.3%、炒めることにより54.5%、揚げた場合のそれは70.0%であった。いずれの農作物でも残留農薬の除去には、炒めることに比べて揚げた方が効果的であった。

今回、試料に用いたりんご及び小松菜と、同程度の農薬残留になるようにモデル的に浸漬法により農薬を添加したりんご(クロルピリホス、0.025 μg/g)及び小松菜(ダイアジノン、0.019 μg/g)の調理過程における農薬消長を比較した結果、りんごの皮剥き、小松菜の茹でる・炒める・揚げるの各調理において、両試料は同様の減少挙動を示したことから、浸漬法による農薬添加りんご及び小松菜は、実試料に近いモデルと考えられた。

・文献番号 11

「Influence of Frying and Baking on Chlorpropham Residue」

Nagayama, T., Kikugawa, K.: 衛生化学, 38,

78-83, 1992.

【処理】冷凍ポテト中のクロルプロファムの調理加工に伴う挙動を調べた。

冷凍ポテトを180℃の大豆油で4分間揚げてフライドポテトを作製し、ポテト及び揚げ油中のクロルプロファム量を測定した。また、クロルプロファムが移行した揚げ油を用いて、クロルプロファムを含まない冷凍ポテトを揚げて、ポテトに移行するかについて調べた。

次に、250℃のオーブンで20分間焼いて、ポテト中の残存量を大豆油で揚げたときと比較した。

【結果及び考察】冷凍ポテトを揚げたとき、ポテト中のクロルプロファムの約20%が揚げ油に移行し、フライドポテト中には、移行しなかった分がほとんどそのまま残存した。揚げ油に移行したクロルプロファムは、別のポテトを揚げる際に水と交換される油とともにポテトに移行した。

オーブンで焼いたときは、冷凍ポテト中のクロルプロファム量の約20%が減少し、大豆油で揚げたときとほぼ同じ割合でベイクトポテトに残存した。

オーブン調理で観察されたクロルプロファムの減少は油で揚げたときと異なり油への移行がないため、加熱分解に基づくと考えられた。また、加熱分解物として *m*-クロロアニリンの生成が確認された。

m-クロロアニリンは、210℃以上で5分間、あるいは180℃の大豆油中で2時間以上加熱すると生成が確認できるが、冷凍ポテトを調理しても皮付きポテトをオーブンで焼いたときにごく少量検出されるのみで、フライドポテトからは全く検出されなかった。*m*-クロロアニリンは揮散しやすく、大

豆油に溶解した後も速やかに消失した。従って、皮付きポテトのように表皮が蓋となって揮散を抑えたときにわずかに残ることはあっても、ほとんどは揮散し、製品からは検出されないと考えられた。

・文献番号12

「Behavior of Residual Organophosphorus Pesticides in Foodstuffs during Leaching or Cooking」

Nagayama, T.: J. Agric. Food Chem., 44, 2388-2393, 1996.

【処理】ほうれんそうの調理加工時における農薬の減衰について調べた。

ほうれんそうを2, 5, 10分間ゆでたとき、ほうれんそう及びゆで水中の農薬量を測定した。また、2, 5分間炒めて、ほうれんそう中の残存量を測定した。ほうれんそうに残存した農薬量と各農薬の有する水への溶解性やオクタノール・水係数 (P_{ow}) との関係調べた。

さらに、いちごとオレンジ及びグレープフルーツを用いて、ジャム、マーマレード及びピールなどを作製し、加熱調理後に残存した農薬量を測定し、 P_{ow} との関係について検討を加えた。

【結果及び考察】

ほうれんそうをゆでたとき、ほうれんそう及びゆで水中の農薬は、ゆでた時間が長いほどより大きく減少した (Fig. 1)。農薬が残存した割合は、農薬の種類により異なっていた。

ほうれんそう中の農薬がゆで水に移行した割合 (移行率) と各農薬の水溶解度との間に密接な関係が認められた。一方、ゆでた後のほうれんそう中に残存する農薬は、オクタノール・水分係数 (P_{ow}) に従い減

少し、ホウレンソウ中残存率とPowとの間に良好な相関を示すデータが得られた (Fig. 2)。

ほうれんそうを炒めたとき、ほうれんそう中の残存量は調理時間が長くなるに伴い減少し、Powと密接な関係が認められた。

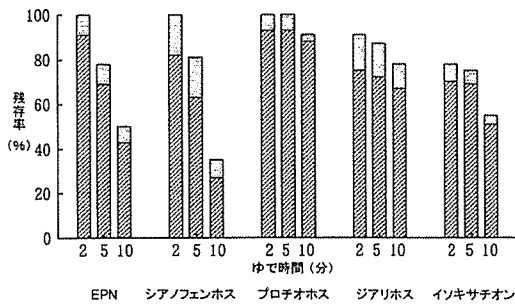


図 1. ほうれんそうをゆでたときの残留農薬の挙動
 斜線：ゆでたほうれんそう □：ゆで水

また、いちごやオレンジ及びグレープフルーツを用いてジャムやマーメイド、ピールを作製したときも、いちごやオレンジ中の農薬は製造工程に従い徐々に減少し、その残存率と各農薬の有する log Pow との間に高い相関性が認められ、加熱を伴う調理後に残留する農薬量は、Pow と密接な関係があることが推察された。

D. 結論

通常、生鮮品の多くは調理加工されて喫食される。農薬の摂取を考える上で、可食部への移行、喫食時における農薬の残存などが標準化されることが期待される。喫食時における農薬量を認知した、よりきめ細かな実態に即した安全性の評価が望まれる。これまでの検討により、調理加工試験にかかわるガイドラインや調理後の残存例を収集した。今後、さらに学術雑誌への報告や、

ゆでる工程に比較し炒める工程は直火で高熱処理されるにもかかわらず、比較的高い残存率であった。炒める工程では油を使用するため、農薬はこの油に溶け込んで揮散や分解が抑えられたことによると考えられた。

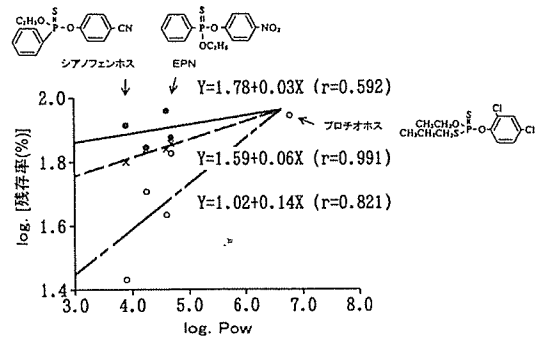


図 2. ほうれん草に残存した農薬とPowとの関係
 ●- : 2分ゆでた, -x- : 5分ゆでた, --○- : 10分ゆでた.

FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議 (Joint Meeting on Pesticide Residues : JMPR) で評価された調理加工後の残留量に関する研究事例を収集し、英文の翻訳、その解析、さらに収集した調理加工時の挙動に関する事例の精査などを通して、今後の農薬開発や残留を考える上で有用な資料の作成を試みる。

E. 参考文献

- 1) 出浦 浩：食品衛生学雑誌 13, 63-67, 1972.
- 2) 出浦 浩：食品衛生学雑誌 13, 68-73, 1972.
- 3) 河村葉子, 武田明治, 内山 充, 塚 敬一, 石川英樹：食品衛生学雑誌 21, 70-74, 1980.
- 4) 宇野正清, 陰地義樹, 谷川 薫：食品衛生学雑誌 25, 261-263, 1984.

- 5) 温 國慶, 島本隆光, 西原 力, 近藤雅臣: 衛生化学 31, 256-259, 1985.
- 6) 堀 義宏, 長南隆夫, 佐藤正幸, 岡田迪徳: 食品衛生学雑誌 33, 144-149, 1992.
- 7) 杉林幸子, 濱田郁子, 三島郁子, 吉川典子, 片岡寿理, 川口恵代, 藤本祐子, 扇間昌規, 伊藤誉志男: 日本食品化学学会誌 2, 97-101, 1995.
- 8) 吉川典子, 杉林幸子, 片岡寿理, 川口恵代, 藤本祐子, 中西裕子, 西田真琴, 三島映子, 森山恵子, 扇間昌規, 伊藤誉志男: 日本食品化学学会誌 3, 57-63, 1996.
- 9) 鈴木順子, 江森みどり, 高柳幸夫, 金子博, 石川忠正, 藤井邦彦, 谷口 隆: 食品衛生研究 47, 75-80, 1997.
- 10) 吉川典子, 開原亜樹子, 中西裕子, 西田真琴, 三島映子, 森山恵子, 扇間昌規,

伊藤誉志男: 日本食品化学学会誌 5, 14-18, 1998.

11) Nagayama, T., Kikugawa, K.: 衛生化学, 38, 78-83, 1992.

12) Nagayama, T.: J. Agric. Food Chem., 44, 2388-2393, 1996.

F. 健康危険情報.

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

**FAO manual on
the submission and evaluation of pesticide
residues data for the estimation of maximum
residue levels in food and feed**

Food and Agriculture Organization of the United Nations

Rome, 2002
Second edition

**CHAPTER 3
DATA AND INFORMATION REQUIRED FOR JMPR EVALUATIONS**

FATE OF RESIDUES IN STORAGE AND PROCESSING

Once the residue has been identified, information on its fate during storage and processing should be included. Processing studies are among the critical supporting studies required for the evaluation of a new or periodic review compound. The effects of industrial processing and household preparation on residues have to be studied to estimate residue levels in processed products. Requirements on this point are set out in guidelines such as EPA OPPTS 860.1520 and the EU Council Directive 91/414/EEC (explained in detail in European Commission guideline 1607/VI/97 rev. 2, Appendix E Doc. 7035/VI/95 rev.5).

Objectives of processing studies

Processing studies have the following objectives.

- To obtain information about breakdown or reaction products which require a separate risk assessment.
- To determine the quantitative distribution of residues in the various processed products, allowing the estimation of processing factors for products which may be consumed.
- To allow more realistic estimates to be made of the chronic or acute dietary intake of pesticide residues.

Need for processing studies

Studies are not normally required if:

- the plant or plant product is normally only eaten raw, e.g. head lettuce
- only simple physical operations such as washing and cleaning are involved; or
- no residues occur above the LOQ.

Studies are necessary if significant residues occur in plants or plant products which are processed. "Significant residues" normally means residues above 0.1 mg/kg. If the pesticide concerned has a low acute RfD or ADI consideration has to be given to conducting processing studies with analyses for residues below 0.1 mg/kg. In the case of hops this level should be 5 mg/kg (residues in beer are then <0.01 mg/kg because of the dilution factor). For residues of a fat-soluble pesticide in oilseeds, the possibility of concentration in the oil has to be taken into account. Determinations of the nature of pesticide residues in processed products are basic to processing studies. They make it possible to confirm the definition of the residue for processed products or to define extra breakdown products to be determined in further studies.

Guidelines for the conduct of processing studies - nature of the residue

The objective of studies of the nature of residues is to establish whether or not breakdown or reaction products of residues in the raw commodities are formed during processing which may require a separate risk assessment.

On examining the effects of processing on pesticide residues one will find that the main procedures (e.g. preparation of fruit juices, preserves, wine) will be mainly hydrolytic, because processes involving heating would generally inactivate enzymes present in the commodity. Studies of hydrolysis are therefore chosen as the model for degradation in processing. Since the substrate itself is not likely to have a major effect, the presence of the commodity during such studies is not required.

The hydrolysis conditions listed below are selected to cover most processing procedures.

Temperature, °C	Time, min	Processes represented
90	20	Pasteurization
100	60	Baking, brewing, boiling
120	20	Sterilization

Depending upon the potential range of uses of the pesticide, one or more of the representative hydrolysis situations should be investigated. The studies are normally conducted with a radiolabelled form of the active substance or the residue in question.

The effects of processes other than hydrolysis (e.g. oxidation, reduction, enzymic or thermal degradation) may also have to be investigated if the properties of the pesticide or its metabolites indicate that such processes may produce toxicologically significant degradation products.

The JMPR will take into account the nature of the major products in the hydrolysis study, dilution or concentration factors during processing, and the initial residue levels in the raw agricultural commodity when evaluating the results of the studies.

Guidelines for the conduct of processing studies - effects on residue levels

Processed products can be classified according to certain types of processing. The studies have to take into account the importance of the processed product in human or animal diets. Degradation products of toxicological significance occurring in the hydrolysis studies have to be taken into consideration as well as residues of concern found in plant metabolism studies.

For a core set of data on an active ingredient the processing studies should be conducted on representative commodities such as citrus fruits, apples, grapes, tomatoes, potatoes, cereals and oilseeds. By using core processing procedures and selected crops it should be possible to extrapolate to other crops processed by the same procedure. In cases where it is not possible to derive consistent processing factors or where a very low ADI is established it may be necessary to conduct processing studies on every crop.

In some cases further trials may be necessary to cover particular circumstances, for example, the determination of residues in oil produced from oilseeds with no significant residues where the active substance has a log P_{OW} above 4, and extended studies on active substances with a very low ADI.

Test conditions for processing procedures

The procedures to be used in processing studies should always correspond as closely as possible to those that normally occur in practice. Thus products of household preparation (e.g. cooked vegetables) should be produced using the equipment and preparation techniques normally used in households, whereas industrial items such as cereal products, preserves, fruit juices or sugar should be produced by procedures representative of commercial food technology.

In some cases more than one commercial process may be routinely used (e.g. the different UK and US commercial practices in the production of potato chips; see the 1998 JMPR evaluation of maleic hydrazide). Reasons should be provided for the chosen process.

Processing studies for commodities included in GEMS/Food diets and for animal feedstuffs derived from crops (e.g. products of cereals, oilseeds, apples, citrus and tomatoes) are important and should be a priority.

Nature of the processing studies

The studies should be designed so that processing factors can be derived and MRLs recommended for processed foods and feed important in international trade. For consistent processing factors the results of more than one study are necessary.

Processing studies should simulate commercial or household practices as closely as possible. The raw agricultural commodity (RAC) used in the studies should be a field-treated commodity containing quantifiable residues, so that processing factors for the processed products can be determined. This may require field treatment at an exaggerated

application rate to obtain sufficiently high residue levels. Processing studies with spiked samples are not acceptable unless it can be demonstrated that the residue in the RAC is entirely on the surface.

Generally, processing studies should be conducted on crops harvested at a reasonable interval (comparable with PHI) after the last application to allow aging of the residue as expected in normal commercial practice.

Information and data from trials on stored products

When residue data are submitted to the JMPR from treatment on stored products such as grains and seeds the treatments are often carried out in a number of stores with variable conditions with regard to temperature, humidity, aeration, etc. Information should be available on the use practice and all the conditions under which the products are kept.

Treatments of grain and other products in store give rise to particular difficulties. Pesticides used for storage vary considerably in stability. The rate of disappearance can be influenced by variations in ambient temperatures (e.g. tropical *c.f.* temperate), moisture content and aeration. Application of pesticides can vary from commodities stacked in sacks to automated systems in large-scale silos. In addition, the variability of residues within a store (i.e. intra-store variability) can be particularly high, for instance in situations such as fogged potatoes in box stores. For this reason sampling procedures must be designed to obtain a sample representative of the lot.

Information and data on residues in the edible portions of food commodities

Include all the information on residues in the edible portion of commodities for estimating dietary intake. This information is especially important in the case of crops for which maximum residue levels are estimated for the whole commodity as marketed and whose outer parts, e.g. the peel of bananas, citrus fruits and melons, are normally discarded before consumption or processing. This section should thus represent a summary and conclusions of the information on storage and processing, also taking into account the likely residues in the residue trials.

CHAPTER 4

PREPARATION OF DATA DOSSIERS FOR THE CONSIDERATION OF THE FAO PANEL OF THE JMPR

Processing studies should be grouped according to the commodity or substrate of interest. Summarize the data in tabular format. Such tables should be set out carefully so that it is absolutely clear which sample is derived from which product in the processing phase. The scale of the processing by the weight of commodity processed should be indicated. The review of each study should describe the field treatments and state the application rate in the study. Include flow diagrams to explain any complex commercial processes.

CHAPTER 5

JMPR PRACTICES IN ESTIMATING MAXIMUM RESIDUE LEVELS AND PROPOSING MAXIMUM RESIDUE LIMITS

PROCESSING STUDIES

In relation to Codex MRLs for pesticides “processed food” refers to products resulting from the application of physical, chemical or biological processes to a “primary food commodity”. Primary food commodities treated with ionizing radiation, washed or submitted to similar treatments are not considered to be processed food in this context. The term “raw agricultural commodity (RAC)” is the same as “primary food commodity.”

Originally the main interest for processed foods was on those important in international trade, such as milled cereal grains and other grain products, oil from oilseeds, juices and dried fruit. MRLs were established on these commodities. More recently interest has increased in obtaining better information about the residue levels in other types of processed food, e.g. primary food commodities which are peeled, cooked or baked. Some of those commodities are usually not moving in international trade, but information on the residue levels is essential to obtain knowledge about the real intake of pesticides from food commodities for which MRLs have been established. As in the case of residue distributions between edible and non-edible parts of a food commodity, this may have the consequence that higher MRLs are acceptable when it is demonstrated that residues found in the whole commodity are destroyed or depleted in food processing. Experience has shown that residue levels usually decrease during processing, such as peeling,