

小のサンプルサイズを計算によって求める方法を説明した。この説明に基づくと、サンプルサイズに基づいて捉えられる 95%の信頼性をもつ最大のパーセンタイル値を内挿段階で正確に特定することができる。このパーセンタイル値は観測値の数に影響されるため、内挿段階で計算されるパーセンタイル値はサンプルサイズによって異なりうる。このパーセンタイル値を「選択パーセンタイル値」(selected percentile; sp と表記する)と呼ぶ。サンプルサイズに基づき捉えられる最大パーセンタイル値を著者は正確に特定できているが、作業グループが一般に認められた統計理論に基づいていないと主張したのはこの選択されたパーセンタイル値の計算法である。

このシミュレーションでは、正規分布または対数正規分布の一方から様々なサイズのサンプルを抽出する。サンプルサイズに基づき、内挿段階で「選択パーセンタイル値」を計算する。次に、選択パーセンタイル値の内挿段階での推定値を当該パーセンタイル値の既知の値と比較し、それが真の値よりも高く、または低く見積もっているかを判断する。このサンプル抽出、計算、比較の過程を、各サンプルサイズ及び分布型について 1000 回繰り返す。最後にこれらの比較結果を、真のパーセンタイル値を下回る内挿段階における推定値の割合としてまとめる。内挿段階で分布に依存せず、偏りをもたない選択パーセンタイル値の「最適推定値」が得られるならば、理想的には、正規分布及び対数正規分布の両方についてこの割合が 50%になる³¹。

作業グループは様々な変動係数をもつ正規分布及び対数正規分布のシミュレーションを行った。しかし簡素化のため、平均値 10、変動係数 1 の正規分布と、対数変換された平均値 1、変動係数 1 の対数正規分布のシミュレーション結果を表 B-1 にまとめた。各シミュレーションにおけるサンプルサイズと推定対象の選択されたパーセンタイル値も表 B-1 から分かる。

各種シミュレーション結果のボックスプロットを利用した図解も図 B-1 と B-2 にまとめた。各サンプルサイズ及び分布型につき、内挿段階での(選択されたパーセンタイル値の)推定値のボックスプロット及び推定対象の選択されたパーセンタイル値の真の値を表す横軸に水平な直線から成るグラフを示す。簡潔に言えば、各ボックスプロットは選択されたパーセンタイル値の推定値の分布を視覚的に表現しており、箱の上辺と下辺はそれぞれ上限四分位数と下限四分位数(すなわち、25 パーセンタイル値と 75 パーセンタイル値)を表し、箱の中の直線は中央値(すなわち、50 パーセンタイル値)を表している。仮に内挿段階が分布に依存せず、偏りをもたない選択パーセンタイル値の「最適推定値」を与えるものならば、(各ボックスプロットの)中央値の直線が「true value (真の値)」と表示された横軸に水平な直線に近接すべきである。表現を換えれば、内挿段階の推定値の分布のおおよそ半分は真の値を上回る(または下回る)べきである。

変動係数が 1 の分布状態のシミュレーションのみ報告したが、両方の分布形態について別の変動係数の分布からも同様の結果が得られた³²。繰り返すが、内挿段階の推定値の約 50%が真の値を下回る場合、その推定値は偏りをもたない。表 B-1、図 B-1、B-2 のシミュレーション結果は、二項法の内挿段階は正規分布及び対数正規分布の両方の様々なサンプルサイズにおいて、選択されたパーセンタイル値の真の値を常に大きく見積もってしまうことを示している。正規分布においては、この高い推定は概してサンプルサイズが大きくなるのに伴いさらに高い推定を生む(すなわち、真の値を下回る推定値の割合が減少する)。ところが対数正規分布においては、高い推定は概してサンプルサイズが大きくなるのに伴い低くなる(すなわち、真の

31 二項法の目的は偏りのないパーセンタイル上限値の最適推定値を与えることであるため、真の値を下回る推定値の割合はおおよそ 50%になるべきである。一方、NAFTA 対数正規法の目的はパーセンタイル上限値での 95 信頼限界上限を計算することである。したがって、類似のシミュレーションを NAFTA 対数正規法で行った場合、対数正規分布で真の値を下回る推定値の割合はおおよそ 5%となる。

32 作業グループが検討したその他のすべての変動係数の値 ($CV=0.5, 1.25, 1.5$) のもとで、二項法の内挿段階は計算される選択パーセンタイル値の真の値を下回る推定値を生むことがシミュレーションから示された。正規分布においては、 CV の値が変化しても偏りの度合いは変化しなかった。しかし対数正規分布においては、 CV が増加するにつれて偏りも増加した(すなわち、真の値を上回る推定値が増加した)。

値を下回る推定値の割合が増加する)。

二項法の内挿段階の目的は、分布に依拠せず、偏りをもたない選択パーセンタイル値の推定値を与えることである。作業グループのシミュレーションは、二項法のこの段階は選択されたパーセンタイル値の過大な推定値を生むということを明らかに示している。内挿段階で計算された選択パーセンタイル値は、次に外挿段階で95及び99.5パーセンタイル値を計算するのに利用される。内挿段階において過大な推定値が計算されるため、これらの推定値に基づいて外挿因子からパーセンタイル上限値を計算するのは適切でなかろう。低めのパーセンタイル値の「最適推定値」を出す計算法には不備があり、標準的な統計手法に基づいていないと作業グループは結論付けた。

表 B-1

サンプル サイズ	選択パーセンタイ ル (%)	選択パーセンタイルの真の値を下回る 推定値の割合(%)	
		名目分布 ($\mu=10, CV=1$)	対数正規分布 ($\mu_{\log} = 1, CV=1$)
6	60.7	34.1	24.0
10	74.1	34.3	26.6
16	82.9	33.5	25.3
30	90.5	35.3	28.4
50	94.2	33.6	28.6
100	97.0	32.9	28.3

C. SAS Code

1. Section IX-A Simulations

省略

図 B-1 選択パーセンタイル値の推定値のボックスプロット

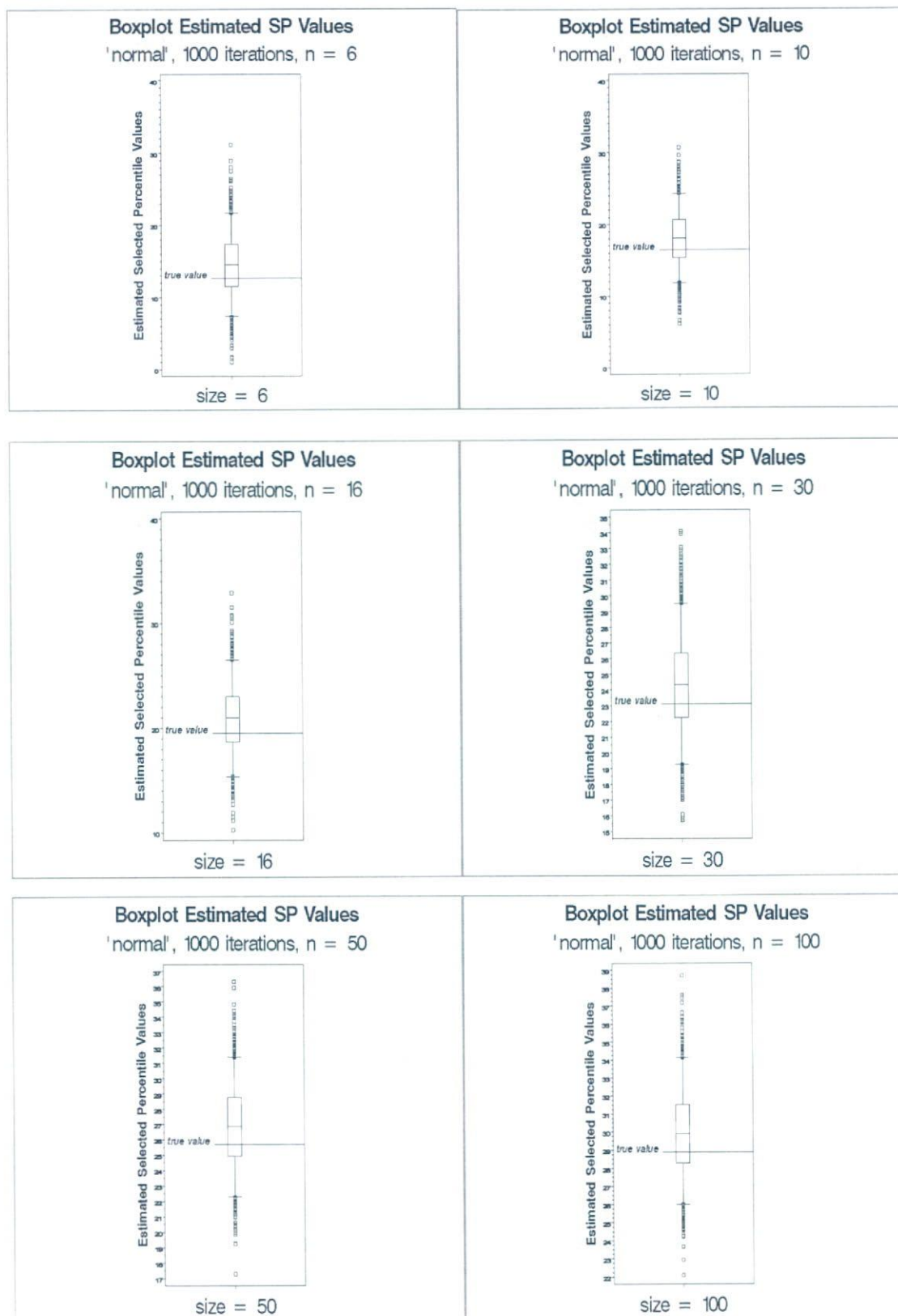
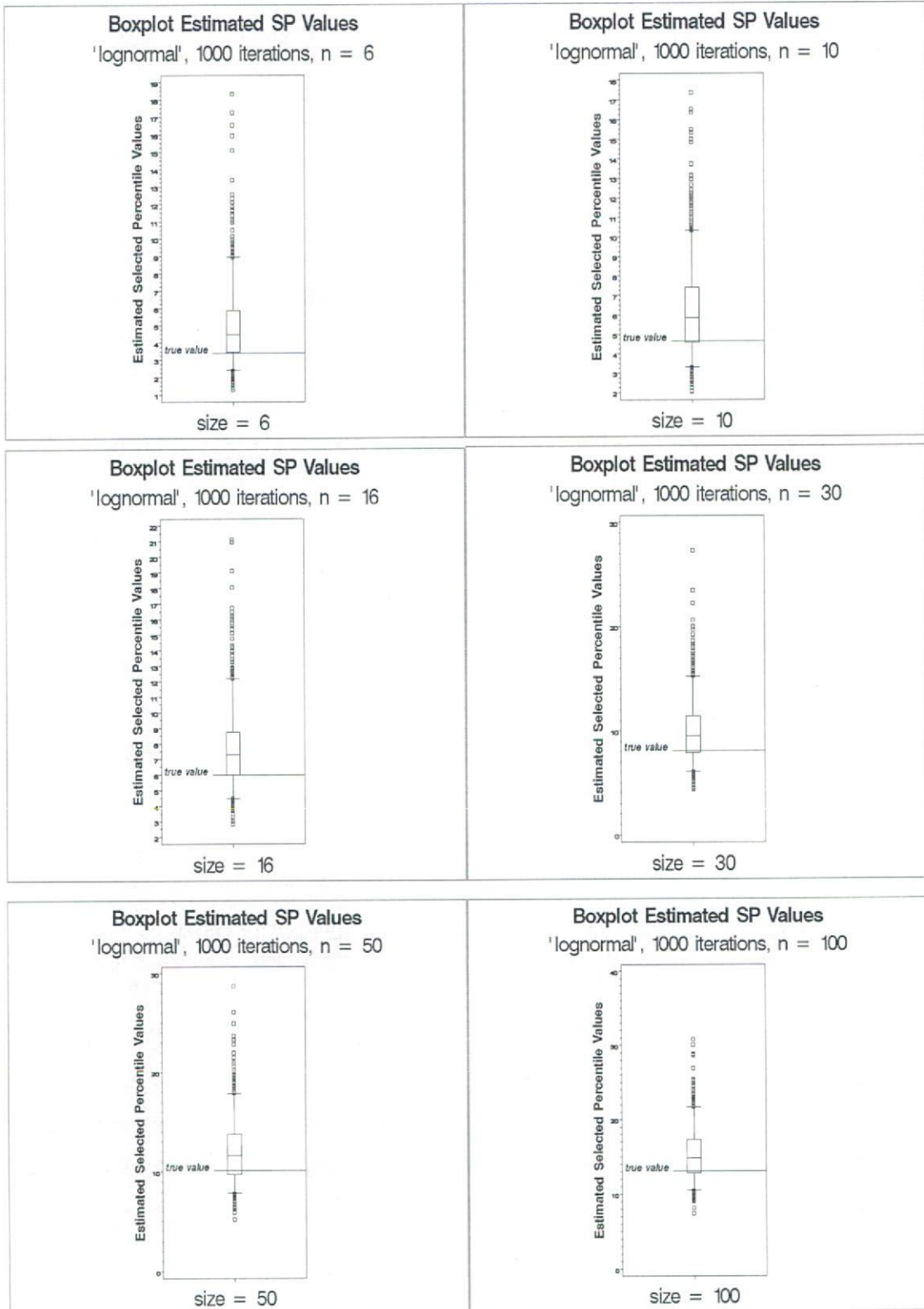


図 B-2 選択パーセンタイル値の推定値のボックスプロット



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）

Ⅱ. 分担研究報告書

食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究

5. 残留基準設定データの精密化：
調理加工に関する試験

分担研究者 永山敏廣
（東京都健康安全研究センター）
研究協力者 山田貞二
（愛知県衛生研究所）

Ⅱ. 分担研究報告書

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究:

5 残留基準設定データの精密化

分担研究者 永山敏廣 東京都健康安全研究センター

研究要旨

1995 年以降の調理加工による残留農薬等の消長に関する文献, ならびに FAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide residues in food, Evaluations シリーズで 1993~2007 年に報告された JMPR で評価されている農産物加工データ, さらに OECD, 米国, EU など諸外国における加工影響評価試験とその結果利用法に関する指針等を収集した。農産物の調理加工による影響評価に関するデータの一部を整理するとともに, これらの情報を基に, 農産物等の加工による影響調査の試験方法, その結果の暴露量評価への適用方法について検討を加えた。

研究協力者

山田貞二 愛知県衛生研究所

A. 研究目的

食品中残留農薬のより精密なリスク管理に資することを目的とする。

ポジティブリスト制度が導入され, 加工食品を含むすべての食品に残留基準が設けられたことから, 基準値設定の際の暴露量算定に加工の要因を含めて評価することの重要性が増している。しかし, その適用の基準等が定められておらず, 実際の適用はできていない。本研究は, 農産物の加工による要因を含めた暴露量を評価して残留基準を設定するため, また, 基準値が定められていない加工品について原材料の残留基準値から加工食品中の残留基準相当値を判断するための基礎資料とする。

B. 研究方法

農産物の加工による影響を考慮した残留農薬の暴露評価を可能にするため, ならびに残留基準が設定されていない加工農産食品の検査に役立てるため, 加工影響評価試験とその結果の利用法に関して, 米国, EU の他, OECD における指針等を収集した。また, 種々の文献, JMPR 等における農産物の調理加工による影響データをさらに収集し, これらの情報を基に, 農産物等の加工による影響調査の試験方法, その結果の暴露量評価への適用方法について検討を加えた。

C. 研究結果及び考察

a. 諸外国の加工に関する試験法と結果の利用法に関する指針等

平成 18 年度に引き続き, 諸外国におけ

る加工影響評価試験に関する指針等を収集した。

・FAO/WHO 合同食品規格計画第 39 回残留農薬部会 (2007 年 5 月北京) の加工及び調理済み食品の MRL の設定に関する討議文書

「Establishment of MRLs and/or processing factors for processed and ready-to-eat foods, Document prepared by a drafting group consisting of the EC, The Netherlands, USA, Canada, Australia, Belgium, Norway, Peru, Brazil, Germany, CEFS, WPTC, IFU」(資料 1) を収集した。

加工食品に対する残留基準や加工係数を設定する際の各国の考え方等が紹介されている。

・OECD の化学物質テストガイドライン

「OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS, Nature of the Pesticide Residues in Processed Commodities - High Temperature Hydrolysis」(資料 2) 及び「OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS, DORAFT NEW GUIDELINE XXX, Magnitude of Residues in Processed Commodities」(資料 3) を収集した。

OECD で作成されている加工試験とその報告に関するガイドラインが記されている。

・ドイツ BfR の加工試験に関するプログラム

「 BfR-Programm zu Verarbeitungsfaktoren von Pflanzenschutzmittel-Rückständen,

Aktualisiertes Programm vom 01. Juni 2007」(資料 4) を収集した。

BfR における加工試験に関する目的、試験などについて、2007 年 6 月 1 日にアップデートされたプログラムが記されている。

これら 4 資料については、翻訳して、内容を詳細に検討する予定である。

b. 既存の調理加工に関するデータ

生鮮食品に残留した農薬の調理加工後の残存、挙動に関する文献を収集した。

b-1) 1995 年以降に主に外国雑誌に掲載された調理加工による残留農薬等の消長に関する文献

・文献番号 1

「Disappearance of Tetradifon from Field-Sprayed Apricots and the Apricots Juice Produced from Them」

【処理】 アンズは生食及びマーマレード、ジュース、乾燥果実等として食されている。殺ダニ剤テトラジホン (logPow=4.61) のアンズ圃場試験における減衰及びジュース加工における消長を調査した。アンズ圃場試験として、噴霧器により最小及び最大推奨散布量の二用量で散布した。散布から 1 時間、2 日、4 日、7 日、10 日、14 日、18 日、22 日、28 日、32 日後にランダムにアンズを採取した。なお、22 日以前は生長期にあたり、それ以降は完熟期であった。試験品を二分して残留試験及びジュース加工試験用とし、残留量は ECD-GC 法で分析した。

ジュース加工：収穫したアンズを水中で浸け洗い後、種子を除去し、ブレンダーで細切した。これを 90°C、1.5 分間加熱後、ろ過によりジュースとした。その

後 95℃, 3 分間滅菌して分析まで冷凍下に保存した。

【結果及び考察】 0.01~2mg/kg 添加による回収率は 99~105%, 相対標準偏差は 3.2~12.8%であった。最小及び最大推奨散布量の二用量の噴霧直後の残留量は 0.98mg/kg 及び 1.06mg/kg であったが, 32 日後には 8%及び 9%の残留量に減少した。この要因に散布初日の薬剤蒸散, 天候, 日光分解, 生長による希釈(成長ファクター:1.7)があげられ, 半減期は 7 日であった。

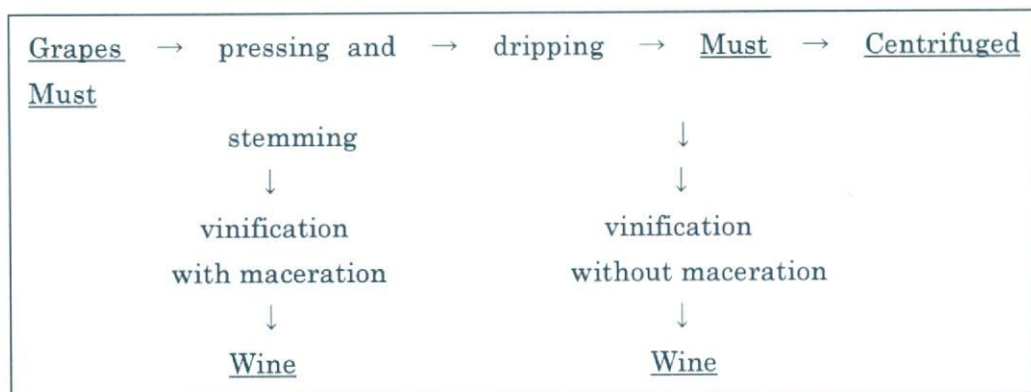
散布直後の試料では農薬のジュース移行率は 50%であったが, その後の試料では 20%となった。散布直後では農薬の作物表面の付着は十分でなく, 時間と共に付着, 内部浸透等が進行したのであろう。ジュース加工により 80%減少したが, ジ

ューズ加工には希釈効果がなく, テトラジホンは果汁部分よりは固形部分に存在しており, 農薬が吸着(付着)した固形物の口過操作により除去されたと考えられた。

・文献番号 2 (2-1)

「Fate of Some Insecticides from Vine to Wine」

【処理】 5 種の殺虫剤(クロロピリホスメチル; logPow=4.24, フェンチオン; logPow=4.84, メチダチオン; logPow=2.2, パラチオンメチル; logPow=3.0 及びキナルホス; logPow=4.44)の圃場試験, ワイン製造における消長及びワインの濁りを取り除く清澄剤の効果を調査した。圃場試験では各々の農薬は一次反応速度式に従って残留量が減少した。



ぶどうの加工処理方法

【結果及び考察】 各農薬の半減期はクロロピリホスメチル: 1.28 日, フェンチオン: 3.27 日, メチダチオン: 1.46 日, パラチオンメチル: 0.97 日, キナルホス: 1.73 日であった。ワイン製造のスキームを下に示した。ワイン製造において,

クロロピリホスメチル, パラチオンメチル及びキナルホスでは 80%以上の, メチダチオンでは 50%程度の残留量の低下がみられたが, フェンチオンでは低下はみられなかった (Table 1)。ワイン製造におけるマセレーション(つぶした皮を

果汁の中に残しておき、適度のタンニンや香味を加える。)によって各農薬の残留に変化はみられなかった。6種の清澄剤(ベントナイト, 活性炭, カリウムカゼ

イン, コロイド様二酸化シリコン, ゲラチン, PVPP)では, 活性炭のみがほぼ完全な残留農薬除去効果を示した。

Table 1 Residues of Insecticides in Grapes, Must, and Wine

Insecticide	Grapes		Must		Wine	
	days after treatment	(mg/kg ± SD)	before centrifugation	after centrifugation	without maceration	with maceration
Chlorpyrifos methyl	0	0.16 ± 0.07	0.06*	0.02*	0.03*	0.03*
	1	0.06 ± 0.02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
	5	0.01 ± 0.00	<0.01			
Fenthion	0	0.28 ± 0.07	0.22	0.20	0.21	0.24
	1	0.18 ± 0.07	0.11	0.11	0.11	0.13
	7	0.06 ± 0.02	0.04	0.04	0.03	0.04
Methidathion	0	0.56 ± 0.13	0.26	0.25	0.21	0.21
	1	0.25 ± 0.07	0.16	0.12	0.12	0.11
	5	0.04 ± 0.01	<0.01			
	7	0.02 ± 0.01	<0.01			
Parathion methyl	0	0.37 ± 0.04	0.13	0.05	0.05	0.05
	1	0.07 ± 0.03	0.03	<0.01	0.01	0.01
	5	0.01 ± 0.00	<0.01			
Quinalphos	0	0.39 ± 0.04	0.16	0.04	0.07	0.07
	1	0.18 ± 0.02	0.06	0.02	<0.01	<0.01
	5	0.05 ± 0.02	<0.01			

* mg/kg.

・文献番号3 (2-2)

「Persistence and Metabolism of Folpet in Grapes and Wine」

【処理】 フタルイミド系の接触性殺菌剤のホルペット(logPow=3.11)について, ブドウ圃場試験とワイン製造における消長を調査した。

【結果及び考察】 ホルペットは一次反応速度式に従って分解し, その半減期は18日であった。ブドウに散布されたホル

ペットは日光により分解されたが, フタルイミドは主要な光分解成分ではなかった。ワイン製造中にホルペットは完全になくなり, 発酵終了時にはワイン中にフタルイミドのみが残留した (Table 2)。フタルイミドの毒性は無視でき, 摂取されても速やかに体外に排出されることから, ワイン中に存在するフタルイミドの安全性に問題はない。

Table 2 Residues of Folpet and Phthalimide in Grapes, Must, and Wine

Pesticide	Grapes		Must		Wine	
	days after treatment	(mg/kg±SD)	before centrifugation	after centrifugation	without maceration	with maceration
Folpet	0	2.83±0.34	2.53*	<0.01*	<0.01*	<0.01*
	7	2.42±0.59	2.42	<0.01	<0.01	<0.01
	14	1.79±0.30	1.74	<0.01	<0.01	<0.01
	21	1.73±0.20	1.64	<0.01	<0.01	<0.01
	28	1.08±0.28	1.11	<0.01	<0.01	<0.01
Phthalimide	0	0.56±0.14	0.98	0.90	2.24	1.91
	7	0.44±0.28	0.77	0.52	1.94	1.82
	14	0.46±0.09	0.60	0.35	1.32	1.23
	21	0.71±0.10	0.60	0.48	1.23	1.03
	28	0.41±0.20	0.38	0.11	0.98	0.74

* mg/kg.

・文献番号4 (2-3)

「 Fate of Some New Fungicides (Cyprodinil, Fludioxonil, Pyrimethanil, and Tebuconazole) from Vine to Wine」

【処理】 新しい4種の殺菌剤（シプロジニル；logPow=4.0，フルジオキシニル；logPow=4.12，ピリメタニル；logPow=2.84及びテブコナゾール；logPow=3.7）の圃場及びワイン製造における消長並びにワインの濁りを取り除く清澄剤の効果を調査した。

【結果及び考察】 圃場試験では各々の農薬は一次反応速度式に従って残留量が減少した。各農薬の半減期はシプロジニル：12日，フルジオキシニル：24日，

ピリメタニル：57日，テブコナゾール：8日であった。ワイン製造において，シプロジニルでは約80%の，フルジオキシニルでは約70%の，テブコナゾールでは50%程度の残留量の低下がみられたが，ピリメタニルでは低下はみられなかった（Table 3）。ワイン製造におけるマセレーションによってフルジオキシニルのみ残留量の減少がみられたが，その他の3農薬ではマセレーションの有無によって残留に変化はみられなかった。5種の清澄剤（ベントナイト，活性炭，カリウムカゼイン，ゲラチン，PVPP）では，活性炭のみがほぼ完全な残留農薬除去効果を示した。

Table 3 Residues of Fungicides in Grapes, Must, and Wine

Fungicide	Grapes		Must		Wine	
	days after treatment	(mg/kg ±SD)	before centrifugation	after centrifugation	without maceration	with maceration
Cyprodinil	0	5.54 ± 0.28	4.01*	0.18*	0.70*	0.74*
	7	2.27 ± 0.48	1.67	<0.02	0.33	0.35
	14	1.69 ± 0.73	1.07	<0.02	0.21	0.39
	21	1.08 ± 0.24	0.47	<0.02	0.20	0.33
	28	1.03 ± 0.24	0.36	<0.02	0.18	0.21
Fludioxonil	0	1.86 ± 0.09	1.79	1.20	0.71	0.50
	7	1.59 ± 0.26	1.25	0.24	0.44	0.11
	14	1.46 ± 0.19	0.60	<0.05	0.30	<0.05
	21	1.20 ± 0.22	0.54	<0.05	0.26	<0.05
	28	0.78 ± 0.13	0.39	<0.05	0.23	<0.05
Pyrimethanil	0	1.62 ± 0.40	1.66	1.29	1.04	1.56
	7	1.31 ± 0.30	1.39	1.09	1.03	1.21
	14	1.24 ± 0.11	1.20	1.16	1.01	1.04
	21	1.19 ± 0.10	0.99	0.98	1.01	1.05
	28	1.11 ± 0.18	1.03	0.94	1.02	1.01
Tebuconazole	0	4.84 ± 0.49	4.10	1.57	1.51	1.57
	7	3.16 ± 0.39	3.13	1.35	0.96	0.98
	14	2.69 ± 0.57	1.33	0.51	0.36	0.53
	21	0.68 ± 0.25	0.40	0.06	0.19	0.25
	28	0.42 ± 0.06	0.20	<0.05	0.16	0.22

* mg/kg.

文献番号 5 (2-4)

「Fate of Azoxystrobin, Fluazinam, Kresoxim-methyl, Mepanipyrim, and Tetraconazole from Vine to Wine」

【処理】 5種の殺菌剤（アゾキシストロビン；logPow=2.5，フルアジナム；logPow=4.1，クレソキシムメチル；logPow=3.4，メパニピリム；logPow=3.28及びテトラコナゾール；logPow=3.56）の圃場及びワイン製造における消長並びにワインの濁りを取り除く清澄剤の効果を調査した。

【結果及び考察】 圃場試験では各々の農薬は一次反応速度式に従って残留量が減少した。各農薬の半減期はアゾキシス

トロビン：15.2日，フルアジナム：4.3日，メパニピリム：12.8日，テトラコナゾール：6.3日であった。クレソキシムメチルは散布初期残留量が少なかったため，2週間後には検出限界以下となった。ワイン製造において，フルアジナム，メパニピリム及びテトラコナゾールの残留量は検出限界以下となったが，アゾキシストロビンではマセレーションの有無を問わず，かなりの量がワイン中に残留していた（Table 4）。5種の清澄剤（ベントナイト，活性炭，カリウムカゼイン，ゲラチン，PVPP）では，活性炭のみがほぼ完全な残留農薬除去効果を示した。

Table 4 Fungicide Residues in Grapes, Must, and Wine

Fungicide	Grapes		Must		Wine	
	days after treatment	(mg/kg ± SD)	before centrifugation	after centrifugation	without maceration	with maceration
Azoxystrobin	0	0.50 ± 0.09	0.37 ^a	0.37 ^a	0.20 ^a	0.12 ^a
	7	0.31 ± 0.11	0.17	0.17	0.19	0.09
	14	0.23 ± 0.03	0.13	0.11	0.13	0.06
	21	0.19 ± 0.06	0.13	0.13	nd ^b	0.09
Fluazinam	0	1.21 ± 0.30	0.30	0.08	nd	nd
	7	0.51 ± 0.05	0.20	0.02	nd	nd
	14	0.15 ± 0.03	0.11	nd	nd	nd
	21	0.04 ± 0.01	nd	nd	nd	nd
Kresoxim methyl	0	0.15 ± 0.05	0.13	0.05	0.18	0.09
	7	0.08 ± 0.01	0.11	nd	0.08	0.04
	14	nd	nd	nd	nd	nd
	21	nd	nd	nd	nd	nd
Mepanipyrim	0	1.00 ± 0.30	0.96	0.37	nd	nd
	7	0.55 ± 0.19	0.24	0.11	nd	nd
	14	0.34 ± 0.10	0.22	0.13	nd	nd
	21	0.31 ± 0.006	0.16	0.07	nd	nd
Tetraconazole	0	0.14 ± 0.02	nd	nd	nd	nd
	7	0.06 ± 0.01	nd	nd	nd	nd
	14	0.03 ± 0.01	nd	nd	nd	nd
	21	nd	nd	nd	nd	nd

^a mg/kg. ^b nd, not detectable (<0.01).

・文献番号6 (3)

「Effect of Household Preparation on Levels of Pesticide Residues in Produce」

【処理】 国立科学アカデミーは米国議会に乳幼児の食事からの農薬摂取に関する報告書を提出した。その中で成人の体重あたりの農作物摂取量に比較して乳幼児の摂取量は多くなることから、乳幼児に対して多くの農薬のEPA許容量はあまりにも高すぎ、食習慣や代謝を考慮に入れていないと述べている。EPAが設定している許容量以下のレベルで生鮮農作物17種中の残留農薬を分析し、農薬が検出された農産物については、家庭で一般的に行われている処理によりどの程度残留量が増えるかを調査した。

17種の生鮮果実・野菜は日常的に子供が喫食しているものであった。各検体の半量をUSFDAのPAMに記載の標準的検体処理法に従って処理した後に分析した。これをプロセスIとした。プロセスIで農薬が検出された農作物については、残り半量を家庭で一般的に処理される方法（洗浄、皮むき、調理）で処理した後に分析した。これをプロセスIIとした。分析対象農薬は有機塩素系としてキャプタンを始め5種、有機リン系としてアセフェートを始め11種、N-メチルカルバメート系としてアルジカルブを始め3種、その他農薬としてベノミル、ダミノジド、チラム(EBCD)の3種、計22種であった。有機塩素系はECD-GCで、リン系農薬はFPD/NPD-GCで分析した。N-メチルカル

バメート系農薬はポストカラム HPLC で、
 その他農薬はそれぞれ既報の方法で個別
 分析した。

処理法: 対象農作物 17 種のプロセス I
 及び II の内容を Table 5 にまとめた。

Table 5 Processing Procedures before Extraction		
Commodity	Process I	Process II*
Acom squash	Peel	Wash with dilute surfactant
	Remove seeds	Brush and rinse with tap water
		Cut in half and remove seeds
		Bake cut side down for 45min at 350°F
		Test meat only, not the skin
Apples	Remove stems	Wash with brush and dilute surfactant
Apricots	Cut in sections	Rinse with tap water
Peaches	Remove seeds	Peel
Pears		Remove seeds
Banana	Peel	Not applicable
Carrots	Remove stalks	Remove stalks
		Wash with brush and dilute surfactant
		Rinse with tap water
		Peel
Corn	Remove leaves	Remove leaves and stem
	Cut corn from cob	Boil corn for 5min
		Cut corn from cob
		Test only corn, not water
Grapes	Remove seeds	Wash with dilute surfactant
		Rinse with tap water
		Remove seeds
Green beans	Remove stems	Remove stems
		Wash with dilute surfactant
		Rinse in tap water
		Boil for 5min
		Test only beans, not water
Lettuce	Test as received	Remove outside 3 leaves
		Wash with dilute surfactant
		Rinse with tap water
Melons	Remove rind, stem and seeds	Not applicable
	Examine edible portion	
Oranges	Remove stalks	Peel
	Cut in sections	Remove seeds
	Remove seeds	
Potatoes	Test as received	Wash with dilute surfactant
		Brush
		Wrap in solvent-cleaned aluminum foil
		Bake for 45min at 350°F
		Peel before testing

Spinach	Test as received	Wash with dilute surfactant Rinse with tap water
Strawberries	Remove stem and calyx	Remove stem and calyx Wash with dilute surfactant Rinse with tap water
Tomatoes	Remove stem and calyx	Remove stem and calyx Wash with brush and dilute surfactant Rinse with tap water

* Diluted surfactant is 0.1% Palmolive liquid detergent(green).

【結果及び考察】 多くの分析対象農薬は平均回収率 70-120%, 相対標準偏差 14-45%であった。キャプタン及びメトキシクロルはマトリックス効果により 2 倍近い回収率を与え、またアセフェート及びメタミドホスは GC 注入口での吸着等により低回収率と異常な相対標準偏差値を与えた。

対象農作物 17 種のうち、バナナとスカッシュからは農薬が検出されなかった。若干の例外はあるが、全体的には一般家庭処理により農薬残留レベルは劇的に減少した。グリーン豆、ハウレン草及びレタスでは処理後においてもかなりのエンドスルファンが検出されたが、リンゴ及びナシでは皮を剥くことによりエンドスルファンの残留量は検出限度以下となった。処理後の野菜におけるエンドスルファンの残留は、その疎水性 (エンドスルファン I ; $\log Pow=4.74$, II ; $\log Pow=4.79$) による作物への付着の結果と考えられた。

ブドウ中のキャプタン ($\log Pow=2.8$) は洗浄によって完全に除去されなかったが、平均除去率は 89%であり、このことはイチゴでも観察された。

ベノミル ($\log Pow=1.37$) は水溶性の農薬であるため、一般家庭処理により容易

に除去されるであろうと推測された。グリーン豆、ナシ及びアンズではプロセス II によりすべて検出限度以下になったが、モモでは 10 件中 3 件、イチゴでは 3 件中 1 件が検出限度以下となったのみであり、トマトではプロセス II 以降も約 70%のベノミルが残留した。興味あることとして、モモの処理法はリンゴ、ナシ及びアンズと全く変わらなく、洗浄・皮むきであった。更にもう一点興味あることがイチゴの EBDC で見られた。1993 年 1 月から 3 月 1 日までに採取したイチゴでは、プロセス II 処理により EBDC はほとんど減少しなかったが、3 月 10 日以降のイチゴでは劇的に減少した。これら両期間中における噴霧方法や使用製剤に関する調査から、この奇妙な現象を説明できなかった。

一連の結果概要を Table 6 に示した。分析した 243 検体のうち 97 検体から検出限度以上の農薬が検出され、乳幼児が喫食している果実・野菜に EPA 許容量以下の農薬が残留していることが示された。これら 97 検体を一般家庭的に処理した結果、検出は 47 検体に減少した。これらの結果から一般家庭処理により残留農薬は実質的に減少することが示されたが、洗浄や調理による残留農薬の低減効果は

農薬や作物に依存して多種多様であった。

Table 6 Summary of Effects of Household Preparation

Commodity	Nb. of samples analyzed	Nb. of samples ^a containing residue levels above detection limit after	
		Process I	Process II
Acorn squash	14	0(0)	0(0)
Apples	13	11(85)	1(8)
Apricots	7	5(71)	0(0)
Bananas	14	0(0)	NA ^b
Carrots	13	2(15)	0(0)
Corn	14	3(21)	0(0)
Grapes	14	11(79)	11(79)
Green beans	12	10(83)	4(33)
Lettuce	15	4(27)	1(7)
Melons	15	3(20)	NA
Oranges	14	3(21)	3(21)
Peaches	14	10(71)	7(50)
Pears	14	10(71)	0(0)
Potatoes	29	1(3)	0(0)
Spinach	14	7(50)	5(36)
Strawberries	14	12(86)	12(86)
Tomatoes	13	5(38)	3(23)
Total	243	97(40)	47(19)

^aThe number in parentheses are percentages out of total number of samples.

^b NA=not applicable; Process II not required for this matrix.

・文献番号7 (4)

「Residues of Some Pesticides in Fresh and Dried Apricots」

【処理】 乾燥果実はその製造過程で約5倍濃縮されることから、農薬残留量も濃縮によって増加することが推測される。そこでフェニトロチオン(logPow=3.43)、ジメトエート(logPow=0.704)及びジラム(logPow=1.23)のアンズ圃場試験における減衰及びアンズの乾燥過程におけるこれら農薬の消長を調査した。アンズ圃場試験として、フェニトロチオン及びジラムを散布し、3日後にジメトエートを散布した。散布1時間、3日、10日、17

日、24日、31日、38日後にランダムにアンズを採取して試験品とした。なお38日後の試験品(市場供給相当)は二分して一方を乾燥試験用とした。フェニトロチオン、ジメトエート及びオメトエート(ジメトエート代謝物)はGC法で、ジラムは分光光度法で分析した。

乾燥：収穫したアンズを流水で5分間洗った後、二等分して種子を除去した。これらをベンチレーター付オープン中で100℃、30分、その後70℃、12時間乾燥させ、水分含量を21~23%とした。更に、これらを1%アスコルビン酸溶液に20分間浸けて水分含量を33~35%とした。

【結果及び考察】 圃場試験及び乾燥試験の結果を Table 7 に示した。圃場試験において 3 種農薬共に一次反応速度式に従って減少し、それらの半減期はジメトエート 9.0 日、フェニトロチオン 6.9 日、ジラム 9.9 日であった。オメトエートの残留は散布 2 週間後に最大となり、その後は徐々に減少した。農薬の減衰要因としては農薬の分解及び果実肥大による希釈効果（ファクター：2.3, 46g/20g）が挙げられる。

乾燥試験では濃縮効果ファクターは 5.3 (46g/8.6g) となった。この濃縮ファ

クターに基づいて残留量の増加が予想されたが、オメトエート及びジラムでは 2 倍量に、ジメトエートでは増減なし、フェニトロチオンは検出されなかった。乾燥による残留量の減少は水分蒸発中の農薬蒸散によるもので、個々の農薬の物理化学的性質の違いが残留量の違いに反映しているのであろう。

水分補充過程では重量増加に呼応して残留量が減少した。このことは水に浸すことでこれら農薬の残留量を減少させられないことを示している。

Table 7 Residues of Some Pesticides in Apricots after Treatment and in Dried Apricots

Days after first treatment	Fruit weight (g±SD)	Dimethoate	Omethoate (mg/kg±SD)	Fenitrothion	Ziram
0	18±1	-	-	1.49±0.14	2.08±0.53
3	20±1	1.51±0.16	0.04±0.01	1.00±0.22	1.22±0.21
10	27±2	0.79±0.06	0.07±0.01	0.48±0.05	0.48±0.25
17	32±2	0.45±0.07	0.09±0.01	0.26±0.12	0.37±0.09
24	35±2	0.22±0.04	0.07±0.01	0.09±0.03	0.28±0.10
31	36±2	0.13±0.05	0.06±0.01	0.08±0.04	0.17±0.11
38	46±6	0.12±0.04	0.05±0.01	0.03±0.01	0.12±0.09
Drying process					
Dried fruits	8.6±0.2	0.14±0.01	0.10±0.01	<0.01	0.27±0.05
Rehydrated fruits	10.5±0.3	0.09±0.03	0.08±0.01	<0.01	0.22±0.06

文献番号 8 (5)

「Pesticide Residues on Field-Sprayed Apricots and in Apricot Drying」

【処理】 アンズ圃場での農薬の減衰と乾燥方法（オープン乾燥と天日乾燥）の違いによる農薬の消長を調査した。使用

した 5 種農薬をピテルタノール（logPow=4.1）、ダイアジノン（logPow=3.30）、プロシミドン（logPow=3.14）とイプロジオン（logPow=3.0）、ホサロン（logPow=4.01）の 2 グループに分けて同時並行圃場試験

をした。農薬散布から0日、7日、14日、21日後にランダムにアンズを採取して試験品とした。なお21日後の試験品(市場供給相当)は乾燥試験と共用した。イプロジオン及びホサロンはECD-GC法で、ピテルタノール、ダイアジノン及びプロシミドンはNPD-GC法で分析した。

乾燥：収穫したアンズを半分になり、種子を除去した。次にピロ亜硫酸ナトリウム液(6g/L)に5分間浸けて滴をきった後、二方法で乾燥させた。天日乾燥は8時から20時まで7日間日光にさらして乾燥させた。オープン乾燥はベンチレーター付オープン中で100℃、30分、その後70℃、12時間乾燥させた。両方法共に水分含量を21~23%に減少させた。更に、乾燥アンズを1%アスコルビン酸溶液に20分間浸けて水分含量を33~35%とし

た。

【結果及び考察】 圃場試験の結果、散布1週間後にダイアジノンの残留量は速やかに減少して、検出限界程度となった。その他4農薬は一次反応速度式によって減少した。ピテルタノールの半減期は16.9日であり、2週間までの補正残留量にほとんど変動が見られなかったこと、また、プロシミドンの半減期は24.5日であり、3週間までの補正残留量が一定であったことから、果実肥大による希釈効果を主な減衰因子と判断した。イプロジオンの半減期は20.3日であり、補正残留量の徐々の減少(補正半減値：45.4日)から、減衰は果実肥大による希釈効果と分解の両者によると判断した。ホサロンの半減期は9.1日であり、補正残留量の減少割合(補正半減値：12.1日)から減

Table 8 Pesticide Residues in Apricots during Drying Process

	Fruit weight (g ± SD)	Bitertanol	Diazinon (mg/kg ± SD)	Procymidone	Fruit weight (g ± SD)	Iprodione (mg/kg ± SD)	Phosalone
Fresh fruit	43.3 ± 3.3	0.50 ± 0.13	<0.01	0.65 ± 0.08	42.5 ± 2.0	1.09 ± 0.21	0.48 ± 0.14
Sulfitation*	-	0.39 ± 0.14	<0.01	0.41 ± 0.10	-	0.90 ± 0.22	0.47 ± 0.17
Sunlight drying	7.7 ± 0.8	0.27 ± 0.08	<0.01	0.20 ± 0.10	7.6 ± 0.6	0.47 ± 0.12	0.76 ± 0.19
Sunlight drying + rehydration	9.7 ± 1.1	0.22 ± 0.09	<0.01	0.24 ± 0.12	9.5 ± 0.9	0.29 ± 0.09	0.64 ± 0.10
Oven-drying	6.6 ± 0.6	0.63 ± 0.20	<0.01	0.34 ± 0.10	7.6 ± 1.1	1.45 ± 0.45	1.56 ± 0.37
Oven-drying + rehydration	8.5 ± 0.4	0.52 ± 0.08	<0.01	0.35 ± 0.10	8.7 ± 0.5	1.25 ± 0.20	1.43 ± 0.23

* Dipped in an aqueous solution of sodium metabisulfite at 6g/L for 5min.

衰の7割程度は分解によるものであろう。

乾燥過程での消長の結果を Table 8 に示した。ピロ亜硫酸ナトリウム液浸せきによりプロシミドンの残留量が37%減少したが、それ以外に変化はなかった。天日乾燥試験での濃縮ファクターは両グループ共に5.6であった。このファクターに基づいて理論的に残留量の増加が予測されたが、ホサロンに50%の残留増加がみられた以外は、すべて半減した。オープン乾燥試験での両グループの濃縮ファクターはそれぞれ5.6と6.5であった。ホサロンでは3倍量に残留量が増加したが、ピテルタノール、プロシミドン及びイプロジオンでは、それらの残留量に多少の変動がみられた程度であった。乾燥方法の比較からオープン乾燥では天日に比較して約2倍量の残留であったことから、この違いに光分解が関与しているであろう。

・文献番号9 (6-1)

「Pesticide Residues in Raisin Processing」

【処理】 果実の乾燥における濃縮ファクターは4であり、理論的には乾燥果実の農薬残留はこのファクターにより収穫期残留より高くなると予想される。レーズン製造には天然法(天日乾燥)と人工法(オープン乾燥)がある。両法によるレーズン製造におけるベナラキシル(logPow=3.54)、ジメトエート(logPow=0.704)、イプロジオン(logPow=3.0)、メタラキシル(logPow=1.75)、ホサロン(logPow=4.01)、プロシミドン(logPow=3.14)及びピンクロズリン(logPow=3)の7種農薬の消長

を調査した。農薬の最終散布21日後にブドウを収穫し、これを3等分して収穫期残留試験用及び2法の乾燥試験用とした。農薬残留量はNPD-GC法で分析した。

天日乾燥：定期的な裏返しと天日に曝すこと以外、何の操作も加えなかった。

オープン乾燥：5~10秒間熱湯中に浸せきし、直ちに冷水中に入れた。その後、ベンチレーター付オープンで70℃、24時間乾燥させた。

モデル試験：未処理ブドウからクロロホルムで上表皮ワックスを抽出した。クロロホルム抽出溶液に収穫期残留量の農薬を添加し、この適当量を再生セルロース膜上に滴下した。この膜を用いて水分蒸散時の共沸作用、農薬の蒸発・分解のモデル試験を行った。

【結果及び考察】 収穫期ブドウの平均重量は 1.93 ± 0.15 g、天日乾燥では 0.48 ± 0.04 g、オープン乾燥では 0.46 ± 0.05 gとなり、乾燥による濃縮ファクターは4であった。乾燥過程における農薬残留の変化を Table 9 に示した。2乾燥法における農薬残留量の減少割合は農薬種によって異なっていた。天日乾燥でのレーズン中のベナラキシル、メタラキシル及びホサロンの残留量は収穫後のそれらと同程度であったが、イプロジオンでは1.6倍に増加し、ピンクロズリンでは1/3に、ジメトエートでは1/5に減少した。オープン乾燥の前処理の洗浄によりイプロジオンとプロシミドンの残留量はそれぞれ43%と59%に減少したが、その他の農薬では減少はみられなかった。オープン乾燥によるレーズン中の残留量の変動では、ホサロンが2.7倍の増加、ベナラキシル、

メタラキシル、プロシミドンは同程度、ピンクロゾリンとジメトエートでは減少した。天日乾燥ではジメトエートとピンクロゾリンの残留が効果的に減少し、オープン乾燥ではイプロジオンとプロシミドンは乾燥工程よりも洗浄操作によって効果的に残留量が減少した。

果実に噴霧された農薬は速やかに上表皮ワックスや表皮内に浸透する。乾燥過程において果汁中の水分がこれら両層を通過する時、農薬分子が水分子と一緒に移動（共沸）する可能性があり、そして加熱は農薬の蒸散や分解の原因となる。これら3要素（共沸・蒸発・分解）が主に残留の減少に関わっていることから、表皮能を有するセルロース膜を用いたモデル実験により評価した。バイアル壁面にいずれの農薬も残留してなかったことから、蒸発による残留の減少はなく、同

バイアルのロ紙でのジメトエート、イプロジオン、メタラキシル、ピンクロゾリンの残留量は対照と比較してそれぞれ12, 76, 33, 15%であり、これらの差引き分は分解によるものであろう。なお、ベナラキシル、ホサロン及びプロシミドンは対照と同程度の残留であったことから、これら3農薬は分解しなかったと判断した。ホールキャップバイアルの実験でベナラキシル、メタラキシル、プロシミドン及びピンクロゾリンの残留がなかったことから、これら農薬は共沸により残留の減少を生じるのであろう。まとめとして、ジメトエートの残留量減少は加熱（分解）により、ベナラキシル、プロシミドン及びホサロンは共沸により、イプロジオン、メタラキシル及びピンクロゾリンは両作用によることが推測された。

Table 9 Pesticide Residues in Fruits during Drying Process

Pesticide	Fresh fruit (mg/kg±SD)	Sun-dried fruit (mg/kg±SD)	Over-dried fruit	
			Washing (mg/kg±SD)	Drying (mg/kg±SD)
Benalaxyl	0.05±0.02	0.04±0.02	0.04±0.02	0.07±0.03
Dimethoate	1.02±0.09	0.19±0.06	1.06±0.24	0.28±0.08
Iprodione	1.74±0.30	2.79±0.67	0.75±0.21	0.81±0.24
Metalaxyl	0.13±0.02	0.10±0.03	0.12±0.03	0.09±0.02
Phosalone	0.97±0.25	0.69±0.24	1.08±0.26	2.73±0.72
Procymidone	2.63±0.53	2.42±0.55	1.55±0.20	1.58±0.30
Vindozolin	0.30±0.06	0.08±0.03	0.30±0.07	0.19±0.03

・文献番号 10 (6-2)
「Disappearance of Azoxystrobin,
Pyrimethanil, Cyprodinil, and

Fludioxonil on Tomatoes in a
Greenhouse」
【処理】 温室栽培のトマトにアゾキシ

ストロビン (logPow=2.5), ピリメタニル (logPow=2.84), シプロジニル (logPow=4.0) 及びフルジオキサニル (logPow=4.12) を 10 日間隔にて 2 回散布してそれらの消長を調査した。

【結果及び考察】 アゾキシストロビンを除き 3 種農薬は一次反応によって減少し、それらの 1 回目及び 2 回目散布における半減期は、ピリメタニルでは 2.8 日と 3.5 日、シプロジニルでは 6.7 日と 4.9 日、フルジオキサニルでは 6.1 日と 7.6 日であった。これら農薬の減少機序をモデル系により調査した結果、主にピリメタニルでは光分解と共沸により、シプロジニルでは共沸と蒸発により、フルジオキサニルでは光分解により残留量が減少したと判断した。なお、アゾキシストロビンは全ての実験系で安定であった。

・文献番号 11 (7)

「The Impact of Household Preparations on the Residues of Pesticides in Selected Agricultural Food Commodities Available in India」

【処理】 インド国内の小売店で購入した 5 種の野菜 (トマト, ジャガイモ, オクラ, キャベツ, green beans), 6 種の穀類と豆類 (米, トウモロコシ, 小麦, red gram, black gram, green gram) 及び 6 種の果物 (マンゴー, オレンジ, グアバ, バナナ, リンゴ, ブドウ) に農薬を添加し、インドの一般家庭での調理法による農薬の消長を検討した。用いた農薬は、エンドスルファン始め有機塩素系 4 種, クロロピリホス始め有機リン系 17 種, カルバリル始め有機窒素系 10 種の計 31 種であった。検体は二通りの方法で処理し、一方は USFDA の一般試料調製法 (Stage I) により、他方はインドの一般家庭の調理法 (Stage II) に準じて処理した後、試験溶液を調製した。更に、市販の農作物 512 検体を分析し、残留が認められた検体につき、同じように調理加工による消長を調査した。分析法は GC による多成分一斉分析法を用いた。

処理法: Stage I 及び Stage II 法の詳細を Table 10 に示した。

Table 10 Sample Processing

Substrate	Stage I	Stage II
Vegetables		
Potatoes	Remove stems Cut in sections	Soak in water for 15min Rinse with water Cook at 150°C for 45min
Tomato	Remove stem and calyx	Wash with water Boil at 100-120°C
Okra(Bhendi)	Remove stem and calyx Cut into sections	Wash with water Cut into sections Soak in 1% NaCl Bake at 100-120°C
Green beans	Cut into sections	Wash with water Cut into pieces
Cabbage	Remove stems	Soak in water for 20min