

報 文

加工および調理による小麦試料中残留農薬の濃度変化*¹

(平成 20 年 1 月 18 日受理)

坂 真智子* 飯島和昭 西田真由美 粕 由紀子
長谷川直美 佐藤 清 加藤保博

Effects of Processing and Cooking on the Levels of Pesticide Residues in Wheat Samples

Machiko SAKA*, Kazuaki IJIMA, Mayumi NISHIDA, Yukiko KOMA,
Naomi HASEGAWA, Kiyoshi SATO and Yasuhiro KATOResidue Analysis Laboratory II, Chemistry Division, The Institute of Environmental Toxicology:
4321 Uchimoriya-machi, Joso-shi, Ibaraki 303-0043, Japan; * Corresponding author

The effects of processing and cooking on the levels of pesticide residues in wheat samples were investigated for 13 pesticides in pre-harvest (Pre, 9 pesticides) and post-harvest (Post, 6 pesticides) samples. In the milling process, the transfer ratios (% total pesticide residue amount in product/that in wheat grain) of wheat bran were greater than 70% and 80% for pre-harvest and post-harvest samples, respectively. The transfer ratios of flour ranged from 1.7% to 23% (Pre) and 4.0% to 11% (Post). There was no significant difference in transfer ratio among the pesticides investigated. The processing factors (Pf, the concentration (mg/kg) of pesticide in product/that in the wheat grain) of flour ranged from 0.030 to 0.40 (Pre) and 0.069 to 0.18 (Post). The values in pre-harvest samples were higher than those in post-harvest samples. Investigation of changes of pesticide residues during processing and/or cooking is useful not only to establish MRLs, but also to recognize actual levels of pesticide residues in food.

(Received January 18, 2008)

Key words: 加工 processing; 調理 cooking; 加工係数 processing factor; 残留農薬 pesticide residue; 小麦 wheat; 小麦粉 flour; パン bread; めん noodle

緒 言

食品にかかわる残留農薬規制にポジティブリスト制度が導入され、暫定基準の設定やその基準の見直しが実施されている。残留農薬基準を設定する上で、食事からの残留農薬の一日摂取量(暴露量)評価の精密化は、重要である。

そこで、食品摂取量の多い試料について加工調理における農薬残留量の変化を調べ、第1報¹⁾として米試料の結果を報告した。本報告では小麦試料の加工調理による農薬残留量の変化を調べ、小麦玄麦中残留濃度の収支(調理加工品への移行率)についてデータを収集した。また、出発原料中残留農薬の濃度に対する調理加工品中残留農薬の濃度の比(以下、本報告では加工係数と称する)も求めた。

小麦試料を用いて加工調理での農薬などの濃度変化を検討したいくつかの報告がある^{2), 3)}。これらはいずれも実態調査において農薬が検出された試料を使用している。著者らは、栽培履歴が明確な試料を用いてより精密な実験を行

う必要があると考え、使用基準に従い小麦を栽培し、玄麦試料を得て実験に供した。また、小麦はポストハーベスト処理されることも多い。このことから、農薬をプレハーベスト処理した小麦のほか、オーストラリア、米国などで穀類へのポストハーベスト処理が登録されているか、ポストハーベスト処理によるCodex基準のある農薬については、モデル的にポストハーベスト処理した小麦についても検討した。

実験方法

1. 対象化合物

(1) プレハーベスト処理試料(以下Preと略す)

Table 1とTable 2に示す9種化合物に加え、ジスルホトンの代謝物であるジスルホトンスルホキシド(PSSO)、ジスルホトンスルホン(PSSO₂)、ジメトンチオール(POS)、ジメトンチオールスルホキシド(POSSO)およびジメトンチオールスルホン(POSSO₂)、ホスファミドン(cis体およびtrans体)の代謝物であるN-デスエチルホスファミドン(N-DEP, cis体)、カルボフラン(CF)の代謝物である3-keto-カルボフラン(3-keto-CF)および3-OH-カルボフラ

* 連絡先

財団法人 残留農薬研究所 化学部残留第2研究室: 〒303-0043 茨城県常総市内守谷町 4321 番地

*¹ 調理加工による残留農薬濃度変化 第2報

Table 1. Field test site list: Application of pesticides and preparation of wheat samples

Pesticide	Species	fts ^{a)}	Test	Formulation	GAP	Application amount (kg ai ^{d)} /ha)	App. No. ^{e)}	PHI ^{d)} (days)
			ar ^{b)}					
Disulfoton	Wakwirth	ND	Control 5×	Di-Syston 8 (Bayer CropScience, 85%EC)	USA	0 3.73	0 1	— 30
	Alsen	ND2	Control 5×		USA	0 3.73	0 1	— 30
Fenitrothion	Granite wheat	ND	Control 1× 5×	Sumithion EC (Sumitomo chemical, 50%EC)	Japan	0 0.80 4.0	0 1 1	— 7 7
Palathion-methyl	Granite wheat	ND	Control 1× 5×	Methyl 4EC (Cheminova, 4EC, 4 lb/gal, 43.8%)	USA	0 0.84 4.2	0 2 2	— 15 15
Malathion	Nourin 61 gou	JP	Control 5×	Malathion EC (Nihon nouyaku, 50%EC)	Japan	0 3.75	0 1	— 7
Carbofuran	Aethur Company Knudsen	ND	Control 5×	Furadan 4F (FMC Co., 44%)	USA	0 1.39-1.41	0 2	— 21
	Ernie	MO	Control 5×		USA	0 1.36-1.41	0 2	— 22
Phosphamidon	Diamond	NSW	Control 1× 5×	Dimecron 50 SCW (Shukuroglou/Premier Chemical Co., Cyprus, ai 50%WSC)	*	0 0.41 2.0	0 1 1	— 10 10
	H45	NSW2	Control 1× 5×		*	0 0.41 2.0	0 1 1	— 10 10
Dimethoate	Granite wheat	ND	Control 1× 5×	Dimate 4E (Cheminova, 4EC, 43.5%, 4 lb/gal)	USA	0 0.42 2.1	0 2 2	— 7 7
Mancozeb	Aethur Company Knudsen	ND	Control 1× 5×	Dithane DF75% (Rohm & Haas, 75%)	USA	0 1.51-1.60 7.92-8.04	0 3 3	— 26 26
	Ernie	MO	Control 1× 5×	Dithane DF (Dow AgroSciences, 75%)	USA	0 1.55-1.61 7.92-8.00	0 3 3	— 27 27
Diquat	Granite wheat	ND	Control 1× 5×	Reglone (Syngenta, 37.3%, 2 lb ai cation/gal)	Australia	0 0.61 3.0	0 1 1	— 7 7

^{a)} JP: Japan Plant Protection Association, Ibaraki, Japan

ND: Northern Plains Ag Research, Cass County, Gardner, ND, USA (EPA Region V)

MO: Bennett Ag Research, Adair County, Kirsville, MO (EPA Region V)

NSW: Martin Collett, Agriasearch Services Pty Ltd., Bathurst, NSW, Australia (suburb of Bathurst)

NSW2: Martin Collett, Agriasearch Services Pty Ltd., Bathurst, NSW, Australia (suburb of Manidra)

^{b)} ar: application rate

^{c)} ai: active ingredient

^{d)} Application number

^{e)} Pre-harvest interval

*: Reference to EVALUATIONS OF SOME PESTICIDE RESIDUES IN FOOD (JMPRFAO, 1968)

ン (3-OH-CF), マンゼブの代謝物であるエチレンチオウレア (ETU) を分析対象成分とした。

(2) ポストハーベスト処理試料 (以下 Post と略す)

Table 3 に示す 6 種化合物を対象とし、ベルメトリンは *cis* 体と *trans* 体を対象とした。

2. 試料調製

(1) Pre

(社)日本植物防疫協会もしくは米国のエクセル社に委託して、計 9 種の対象化合物を処理した小麦を栽培し、玄麦の試料を得た。栽培と施用についての詳細は、Table 1 に示す。市販の農業製剤を用い、日本の使用基準、米国ま

Table 2. Transfer ratio of pesticide residues for wheat product samples (pre-harvest)

Pesticide	fts ^{a)}	ar ^{b)}	Concentration (mg/kg)		Transfer ratio of residues (%)							log P _{ov} ^{e)}	S ⁿ⁾
			Wheat grain	Flour	Rest flour	Bran	Shorts	Bread (white)	Bread (whole meal)	Udon ^{c)}	Chinese noodle ^{d)}		
Disulfoton ^{g)}	ND	5×	0.007	16	7.4	84	15	—	—	—	—	3.95	Y
	ND2	5×	0.007	<16	5.1	64	<13	—	—	—	—		
Fenitrothion	JP	5×	0.830	9.4	3.5	85	15	6.9	113	8.4	8.3	3.43	N
	ND	1×	0.319	4.8	1.4	65	13	4.1	100	4.5	5.3		
Parathion-methyl	ND	5×	2.45	4.1	1.5	64	10	3.1	95	3.6	3.9		
	ND	1×	0.151	10	2.6	58	13	8.7	84	9.0	11	3.00	N
Malathion	ND	5×	2.35	10	3.0	53	12	6.9	80	8.8	9.4		
	JP	5×	0.084	10	5.2	91	23	<5.6	95	<5.0	<4.8	2.75	N
Carbofuran ^{h)}	ND	5×	0.13	4.5	<0.4	108	11	<16	75	<6.0	<5.8	1.52	Y
	MO	5×	0.18	3.2	1.4	70	13	<4.7	102	3.2	5.8		
Phosphamidon ⁱ⁾	NW	1×	0.019	8.9	1.7	84	15	<15	<25	<13	<13	0.79	Y
	NW	5×	0.112	3.3	0.8	75	12	2.8	23	3.0	3.1		
	NW2	1×	0.135	1.7	0.8	74	9.2	2.8	37	1.9	2.4		
Dimethoate	NW2	5×	0.462	2.4	0.9	75	13	1.4	36	1.8	1.7	0.704	Y
	ND	1×	0.308	6.8	1.4	59	12	3.7	62	5.5	5.5		
Mancozeb ^{j)}	ND	5×	2.23	9.4	2.1	56	9.1	4.6	55	7.2	7.2		
	ND	1×	0.18	16	1.8	71	8.2	16	105	19	14	0.26	N
Diquat	ND	5×	1.46	18	1.4	56	6.7	16	82	15	13		
	MO	1×	1.05	23	3.7	54	6.6	22	76	25	22		
	MO	5×	1.98	15	1.1	39	5.4	14	76	15	12		
	ND	1×	0.30	13	4.8	66	12	12	96	13	8.9	-4.60	N
	ND	5×	4.73	4.7	1.9	79	15	4.1	82	4.2	3.0		

Transfer ratio: %, total pesticide residue amount in product/that in wheat grain. (—): not performed

^{a)} Field trial test site

^{b)} Application rate as relative ratio of the GA₂ maximum rate for pre-harvest treatment

^{c)} Lump of *udon*

^{d)} Lump of Chinese noodle

^{e)} The data were taken from the Pesticide Manual, 13th edition.

^{f)} Y: systemic pesticide N: nonsystemic pesticide NY: slightly systemic pesticide

^{g)} PSSO₂+POSSO₂

^{h)} Carbofuran+3-OH-carbofuran

ⁱ⁾ Phosphamidon (*cis*+*trans*)+*N*-desethyl phosphamidon (*cis*)

^{j)} Mancozeb+ETU

たはオーストラリアの適正農業規範(GAP)範囲内で最大残留量となる時期(収穫前期間(PHI)の最短)および回数(最大回数)で散布した。試験目的を達成するため散布濃度については原料および加工品中で定量可能な残留濃度となるよう、登録最大使用濃度(1×)もしくはその5倍量(5×)とした。

(2) Post

分析対象農薬の使用暦のない小麦穀粒を用い、小麦に対するCODEX基準(カルバリルおよびピペロニルブトキシド)またはオーストラリアの国内基準(その他の農薬)の付着量を目標設定濃度として、フェニトロチオン、マラチオンおよびクロロピリホスメチルとその他の薬剤(カルバリル、ペルメトリン、ピペロニルブトキシド)の2区分に分けて、玄麦に散布した。散布剤型は、収穫後処理用にオーストラリアで登録されているフェニトロチオンとクロロピリホスメチルの主な製剤である乳剤を選択し、スミチオン(フェニトロチオン)乳剤、マラソン(マラチオ

ン)乳剤、レルダン(クロロピリホスメチル)乳剤、アディオン(ペルメトリン)乳剤を用いた。なお、カルバリルについてはデナボン水和剤を、ピペロニルブトキシドは標準品を使用し、すべての薬剤を混合して調製した。処理濃度は、フェニトロチオン10 mg/kg、マラチオン8 mg/kg、クロロピリホスメチル10 mg/kg、カルバリル5 mg/kg、ペルメトリン2 mg/kg、ピペロニルブトキシド10 mg/kgとした。処理方法は、玄麦25 kgをパン箱に入れ、散布溶液50 mLを手動式噴霧器(倉又式小型噴霧器)を用いて均一に噴霧した後、ビニール袋に合わせ、混合して翌日まで乾燥した。処理後、オーストラリアにおけるPostの保存条件⁴⁾に準じて、輸送袋(開放系)に入れ、約30℃に維持した恒温槽内で暗条件にて保存した。保存期間は内部への浸透移行と保管中の分解を考慮して、1か月および3か月とした。

Table 3. Transfer ratio of pesticide residues for wheat product samples (post-harvest)

Pesticide	Storage period (months) ^{a)}	Concentration (mg/kg)			Transfer ratio of residues (%)						log P _{ow} ^{d)}	s ^{e)}
		Wheat grain	Flour	Rest flour	Bran	Shorts	Bread (white)	Bread (whole meal)	Udon ^{b)}	Chinese noodle ^{c)}		
Permethrin ⁰	0	1.51	9.6	0.5	91	5.6	9.0	93	8.9	9.4	6.1	N
	1	1.45	7.9	0.6	88	5.4	7.9	95	7.6	8.3		
	3	1.47	6.3	0.6	86	6.7	5.4	99	5.0	4.3		
Piperonyl butoxide	0	2.41	9.5	0.5	78	7.3	10	101	10	10	4.75	N
	1	2.14	8.4	0.7	81	7.7	9.3	101	8.6	10		
	3	2.43	6.3	0.7	85	8.8	5.2	95	6.2	5.7		
Chlorpyrifos-methyl	0	2.73	11	0.7	82	10	10	98	10	10	4.24	N
	1	1.60	11	3.2	82	13	8.8	109	10	10		
	3	1.48	11	3.0	65	16	8.5	96	8.9	10		
Fenitrothion	0	5.15	6.7	0.4	88	8.1	4.4	81	5.3	5.4	3.43	N
	1	3.03	7.1	1.8	76	8.2	5.3	109	6.3	7.1		
	3	2.20	8.9	2.1	76	12	8.8	108	7.6	7.9		
Malathion	0	4.15	7.2	0.7	75	8.0	5.4	86	3.1	1.3	2.75	N
	1	2.72	10	1.9	68	7.7	8.2	109	4.3	1.9		
	3	2.21	7.7	2.1	62	12	5.8	100	4.7	1.0		
Carbaryl	0	5.22	4.2	0.2	77	7.3	1.7	53	2.0	0.6	1.85	NY
	1	4.00	4.7	0.4	77	7.9	1.7	51	2.4	1.1		
	3	3.40	4.0	0.4	75	10	2.1	54	3.0	1.3		

Transfer ratio: %, total pesticide residue amount in product/that in wheat grain

^{a)} Storage condition: Kept under dark condition at about 30°C

^{b)} Lump of udon

^{c)} Lump of Chinese noodle

^{d)} The data were taken from the Pesticide Manual, 13th edition.

^{e)} Y: systemic pesticide N: nonsystemic pesticide NY: slightly systemic pesticide

⁰ cis+trans

3. 分析試料

玄麦、一次加工4種類(60%粉, 大ふすま, 小ふすま, 末粉), 二次加工4種類(食パン2種類, うどん玉, 中華めん玉)の計9種類を分析試料とした。

4. 試薬など

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, 関東化学(株)もしくは和光純薬工業(株)製のものを使用した。

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。

標準品: ジスルホトン(純度92.0%), PSSO(純度99.0%), PSSO₂(純度95.0%), POS(純度90.0%), POSSO(純度83.0%) および POSSO₂(99.0%) は Dr. Ehrenstorfer 社, ジクワットは AccuStandard 社製, N-DEP, CF, 3-keto-CF および 3-OH-CF は 林純薬工業(株)製を購入して使用した。記載のないものは和光純薬工業(株)から購入した。また, 純度の記載のないものはいずれも98%以上であった。

かん水: 炭酸カリウム 20 g および炭酸ナトリウム 3.3 g を水に溶解して 100 mL にしたものを使用した。

フロリジル, シリカゲルおよびポリスチレン(PS2) ミニカラム: Waters 社製 Sep-Pak (プラス)

多孔性ケイソウ土カラム: Varian 社製 CE1020

5. 機器, 装置

ホモジナイザー: Polytron (KINEMATICA 社製)

ホームベーカリー: PY-D535 (ツインバード工業社製)

ガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS): HP5890II(GC)/HP5971A(MS) MS-Windows ワークステーション付システム

ガスクロマトグラフ(GC): 6890/ChemStation (窒素リン検出器, NPD) システム (Agilent Technologies 社製)

高速液体クロマトグラフ(HPLC): 島津 10 A Vp [UV 検出器(UVD), 蛍光検出器(FLD)] シリーズ ((株)島津製作所製)

6. 測定条件

6.1 GC/MS

フェニトロチオン, マラチオン, クロロピリホスメチル, ペルメトリン, ピペロニルブトキシド: カラム Agilent Technologies 社製 HP-5 ms (内径 0.25 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μm), カラム温度 70°C 2 min → 10°C/min → 280°C 22 min, 注入口温度 250°C, トランスファーライン温度 280°C, キャリヤガス(He)流量 0.9 ~ 0.4 mL/min, 注入方式バルブドスプリットレス注入(30 psi 0.5 min → 99 psi/min → 7.9 psi), 注入量 1 μL, イオン化方式 EI, イオン化エネルギー 70 eV, イオン源温度

175°C, 測定方式 SIM.

6.2 GC (NPD)

(1) ジスルホトン: カラム ジーエルサイエンス社製 INERTCAP5 (内径 0.53 mm, 長さ 15 m, 膜厚 2.0 μm), カラム温度 70°C 1 min → 5°C/min → 260°C, 注入口温度 250°C, 検出器 280°C, キャリヤーガス (He) 流量 10 mL/min, 空気 60 mL/min, 水素 2 mL/min, 注入量 2 μL.

(2) ジメトエート, メチルパラチオン, カルバリル, ホスファミドン, CF, 3-keto-CF, 3-OH-CF: 第 1 報¹⁾と同じ.

6.3 HPLC

(1) マンゼブ: カラム 化学物質評価研究機構製 L-column ODS (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm), 溶離液 水-アセトニトリル (60:40), 流速 1.0 mL/min, カラム温度 40°C, 測定波長 272 nm, 注入量 10 μL.

(2) ETU: カラム 資生堂製 CAPCELL PAK C₁₈AQ (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm), 溶離液 水-メタノール (98:2), 流速 0.8 mL/min, カラム温度 40°C, 測定波長 240 nm, 注入量 10 μL.

(3) ジクワット: 第 1 報¹⁾と同じ.

7. 一次加工品および二次加工品の調製方法

7.1 一次加工 (製粉)

財団法人穀物検定協会に委託して「食品分析法」⁹⁾に定められた小麦粉試験法に準拠してビューラー式テストミルで玄麦を製粉し, 大ふすま, 小ふすま, 60%粉 (小麦粉), 末粉に分別した. ビューラー式テストミルは, 小麦を細粉しないようにロールの表面に目を立てた 3 対のブレーキロールと同ロールで破砕された胚乳粗粒 (セモリナ) を細粉する表面は平滑な 3 対のミドリングロールを備えている. ブレーキ工程では小麦は 3 区分のブレーキ粉 (1B~3B) と大ふすまに分離される. ミドリング工程では 3 区分のミドリング粉 (1M~3M) と小ふすまに分離される. 両工程とも最初のロールから出る粉が灰分の少ない上級の粉である. 製パン, 製めん用の粉としては上級の粉から重量が 60% になるまで使用するので, 1B, 1M, 2B, 2M が普通製品の粉になる. テストミルの場合もそれに対応させて, 製粉された 6 段階の粉のうち灰分含量の順に従って 1B+1M, 2B+2M, 3B, 3M の順に製粉歩留まり 60% に該当する量に達するまで混合して 60% 粉とし, あとに残った粉を末粉とした.

7.2 二次加工 (調理加工)

7.2.1 食パン (60%粉, 全粒粉)

60%粉食パンは, 60%粉 280 g, ドライイースト 2.7 g, 砂糖 17.5 g, スキムミルク 5 g, 塩化ナトリウム 5 g, バター 20 g, 水 190 mL を共にホームベーカリーのパンケースに入れて焼き上げて調製した.

全粒粉食パンは, 粉砕して作製した全粒粉 280 g とショートニング 20 g, 水 170 mL, ドライイースト, 砂糖, スキムミルクおよび塩化ナトリウムは 60%粉食パンと同量を同様に焼き上げて調製した.

食パンは, 焼き上がった後, 室温にて 30 分間放置した.

7.2.2 うどん玉

60%粉 200 g に塩化ナトリウム 10 g と水 90 mL を加えてこねた後, ビニール袋に入れて密封し, 恒温槽 (25°C) で 2 時間放置して調製した.

7.2.3 中華めん玉

60%粉 200 g に水 80 mL とかん水 5 mL を加えてこねた後, ビニール袋に入れて密封し, 室温で 60 分間放置して調製した.

8. 試料の抽出, 精製および定量

(1) フェニトロチオン, マラチオン, クロロピリホスメチル, ベルメトリン, ピペロニルブトキシド.

坂らの報告⁶⁾に準じた. 抽出の際に試料に水を加えて放置する操作を 20%リン酸溶液に替えて実施した.

(2) ジスルホトン

農業登録保留基準ハンドブックの「ジスルホトン」の試験法⁷⁾に準じて, 過マンガン酸カリウム溶液を用いて酸化処理により, PSSO₂ および POSO₂ を定量し, 換算係数 0.896 および 0.945 を乗じて, ジスルホトンの値に換算しその和を求めた. クロロホルムによる液-液分配は, 多孔性ケイソウ土カラムを用い, ジクロロメタンで展開した. さらにフロリジルミニカラムによる精製を追加した.

(2) マンゼブ: 木船らの報告⁸⁾に準じた. 多孔性ケイソウ土カラムを用いたメチル誘導体化と精製では坂本らの発表⁸⁾の展開溶媒 (0.05 mol/L ヨウ化メチル含有酢酸エチル-ヘキサン (1:3)) を採用した.

(3) ETU: 小林らの報告⁹⁾と最新農薬の残留分析法「Zineb」の試験法の分析対象成分 ETU の試験法¹⁰⁾に準じた.

(4) ジメトエート, メチルパラチオンおよびカルバリル, ホスファミドンおよび N-DEP, CF および 3-keto-CF, 3-OH-CF, ジクワット: 第 1 報¹⁾と同じ.

結果および考察

1. 分析対象農薬の選定

小麦への施用量の多いもの, 理論最大一日摂取量 (TMDI) が一日摂取許容量 (ADI) を超える可能性のあるものを主体として選定した. さらに, 物理化学的性状に着目し, 性質の幅広いものを選んで試験した.

2. 調理加工品の調製

製粉工程で, 玄麦から生成された一次加工品重量の玄麦重量に対する平均比率は, 大ふすま 19.9% (15.4~26.7%), 小ふすま 9.5% (5.4~15.2%), 60%粉 57.2% (56.2~58.9%), 末粉 8.8% (3.3~13.0%), ロス 4.7% (1.9~6.3%) であった. 小ふすまおよび末粉の生成重量比のばらつきが大きかった.

*2 坂本勝志, 宮花浩一, 山本久恵, 小池崇也, 西原健太, 手銭良太郎, 安井 功, 日本食品衛生学会第 90 回学術講演会要旨集, p. 35 (2005).

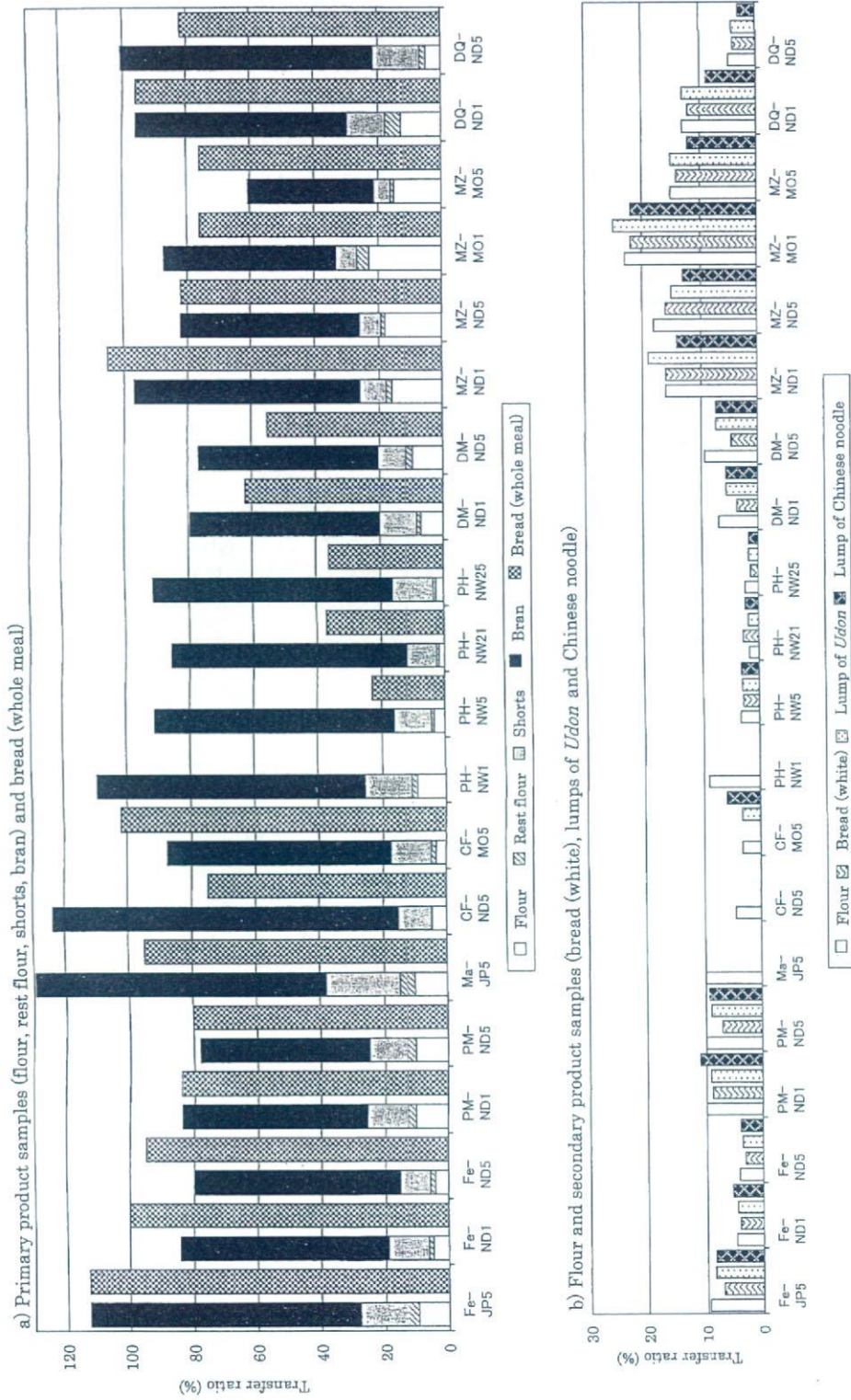


Fig. 1. Transfer ratio (%) of pesticide residues for wheat product samples (pre-harvest).
 Transfer ratio: see the footnote of Table 2.
 Fe: fenitrothion; PM: parathion-methyl; Ma: malathion; CF: carbofuran (+3-OH-CF +3-keto-CF); PH: phosphamidon (total); DM: dimethoate; MZ: mancozeb (+ ETU); DQ: diquat.
 Sample names consist of the abbreviated name of the test compound (shown above), location of the field test site in Japan (JP) or the USA (ND, ND2, MO, NW and NW2), and application rate as relative ratio of the GAP maximum application rate (1 X, 5 X).

3. 各分析法の検出限界, 定量限界および添加回収試験
それぞれの分析法における検出限界は, S/N 比 3 以上の最小検出量から算出して 0.002~0.02 mg/kg であった。定量限界は, 添加回収試験で回収率 70~120%, 相対標準偏差 (RSD) 20% 以下であることを確認し, 決定した。その結果は, 回収率が 72~120%, RSD 15% 以下であり, 濃度は検出限界の約 2 倍であった。さらに, 定量限界の 20~100 倍量を添加して, 回収率を求めた。回収率は 76~118%, RSD は 10% 以下であった。これらにより, 各薬剤の分析法の妥当性が確認された。

4. マラチオン分析における抽出条件

乾物試料を抽出するには水による浸漬が必要⁶⁾であるが, 玄麦, 大ふすま, 小ふすま試料で水による浸漬を実施したところ, マラチオンは分解して回収率が低下した。ふすまを含まない試料では 30 分間の水浸漬時間を採用しても回収率の低下は見られなかった。この現象については, 吉井ら¹¹⁾は玄麦試料で同様の結果を報告している。分解を制御するために, 20% リン酸溶液による浸漬を検討したところ, 回収率 95% 以上の良好な結果を得ることができた。また他の分析対象物質にも影響を与えなかったため, この操作を採用した。

5. Pre における調理加工品への移行率

調理加工品への移行率は, 出発原料 (玄麦) 中に残留する農薬量を 100 として, 出発原料から生成された各加工および調理試料中の残留農薬量の比率 (%) を求めたものである。

Table 2 に各農薬の移行率を採取場所と処理量の組み合わせの表として示した。さらに, Fig. 1 に移行率の結果をグラフで表した。玄麦から発生する一次加工品 (スタッフ・グラフ) と全粒粉を用いて調製した食パン (棒グラフ) を上段 (Fig. 1-a) に, 60% 粉を用いて調製した食パン, うどん玉および中華めん玉 (棒グラフ) を下段 (Fig. 1-b) に示した。

製粉工程での大ふすま, 小ふすま, 60% 粉および末粉への移行率の合計値は, マンゼブの一部の値を除き 77~129% の範囲内にあり, 製粉工程での移行率の測定は良好であったことを示している。玄麦試料の各農薬の残留量の約 70% 以上が大ふすまおよび小ふすまとして除去され, 60% 粉への移行率は 1.7~23% と低い値であった。薬剤間で移行率の値に大きな差はなかった。永山ら⁹⁾は, 小麦中に残留しているマラチオンの製粉工程による挙動を調査し, 87% がふすまとして除去され, 小麦粉には 4.7% (1 等粉+2 等粉) が移行したと報告している。堀ら³⁾は, 北海道産と輸入小麦試料中の有機リン系農薬の残留調査で検出されたマラチオンとクロルピリホスメチルの製粉工程における挙動を調べた。その結果, ふすまとして約 80% が除去され, 小麦粉試料中への移行率はマラチオンで 9~23% (1 等粉+2 等粉), クロルピリホスメチルで 2~30% (1 等粉+2 等粉) であった。小麦粒 (玄麦) は内部の胚乳が数層の外皮で包まれており, 製粉した場合胚乳が

小麦粉, 外皮がふすまとなる。この構造が胚乳内部への浸透移行性を制約し, 化合物によって 60% 粉への移行率に大きな差が認められないという結果に関与していると推察される。

二次加工品への移行率は, 全粒粉を使用して調製した食パンでは調査したほとんどの農薬では玄麦試料中に残留していた量の 75% 以上であった。その中で, ジメトエートは 55~62% とやや低く, ホスファミドンは 23~37% と低い値であった。この原因は, ジメトエートとホスファミドンは, 他の化合物に比べて比較的低温で熱分解する^{12), 13)} ことから, 加熱により分解が生じたと推測される。その他の二次加工品では, 食パン (60% 粉) への移行率は 1.4~22%, うどん玉 1.8~25%, 中華めん玉 1.7~22% であった。

CF およびホスファミドンは, 代謝物量を親化合物量に換算して含量値で求めた。マンゼブは空気と水の存在により酸化され ETU に変化する¹³⁾ ので, ETU を別測定し, マンゼブに換算してその含量値で求めた。CF を施用した試料では, 3-keto-CF は検出されず, 3-OH-CF は親化合物とほぼ同量 (CF 換算値) 検出された。その存在率は一次・二次加工品で変わらなかった。ホスファミドンの代謝物である *N*-DEP は玄麦と大ふすまの一部に検出されたのみでその量も少なかった。JMPPR は 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は, 二硫化炭素として測定した場合, 検出されないか, 玄麦中の約 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¹⁴⁾。本報告では, マンゼブが残留していた試料からは ETU は全て検出された。その量はマンゼブ残留量の 1/10 程度 (マンゼブ換算値) であったが, 加熱を伴う製パン工程では存在率が変化し, ETU の量がマンゼブの 1.4~4.7 倍となった。マンゼブと ETU の量の絶対量は製パン過程で変わらず, 玄麦から小麦粉とパンへの移行率に著しい違いはない。マンゼブと ETU の存在比率は大きく変化している。すなわち, 製パンにおける加熱工程でのマンゼブから ETU への分解促進が確認されたほか, この工程でマンゼブはおおむね定量的に ETU に分解されることが示唆される。

6. Post における調理加工品への移行率

Table 3 は, Post の各農薬の移行率を処理後の玄麦保存期間との組み合わせで示した表である。いずれの保存期間においても大ふすまおよび小ふすまとして玄麦中残留量の約 80% 以上が除去され, 60% 粉への移行率は 4.0~11% であった。この値は, Pre の場合よりも低かった。Fig. 2 には, 製粉各画分への残留農薬の分布に対する玄麦保存期間の影響を見るため, 保存 0 か月での玄麦試料中の農薬残留量を基準にして, 保存後の各一次加工品中の残留量をスタッフ・グラフで示した。3 か月間の保存期間でベルメトリンとピペロニルブトキシドでは玄麦中残留量に

*3 IPCS INCHEM, Data Sheet on Pesticides No. 74.

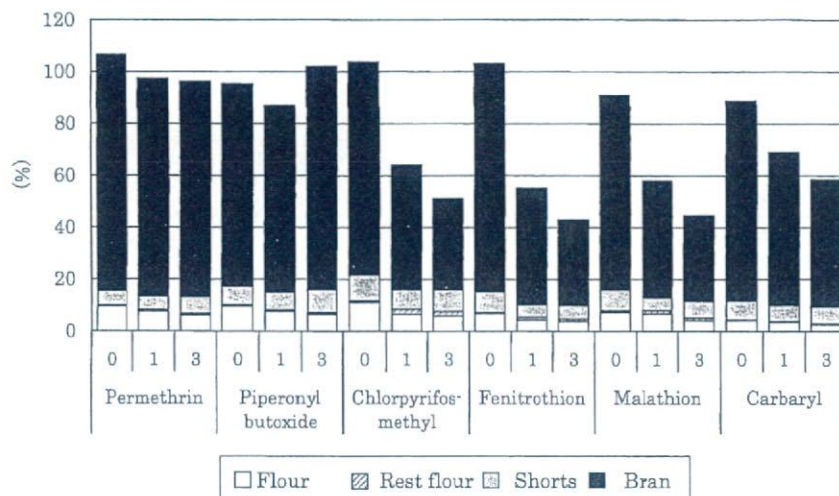


Fig. 2. Corrected transfer ratio (%) of pesticide residues for wheat primary product samples (post-harvest)
 The corrected transfer ratios were corrected for the absolute amount of each pesticide in wheat grain at 0 month.
 Storage period (months): 0, 1, and 3
 Storage condition: as shown in the footnote of Table 3

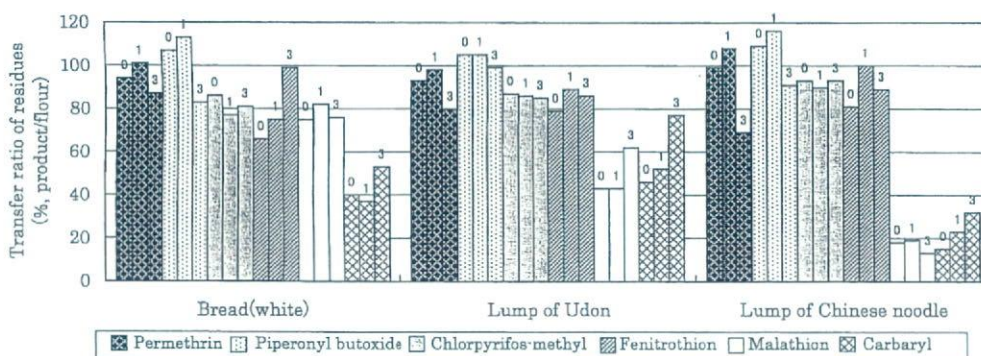


Fig. 3. Transfer ratio (%) of pesticide residues for wheat secondary product samples (post-harvest)
 Transfer ratio: %, total pesticide residue amount in product/that in flour
 Storage period (months): 0, 1, and 3
 Storage condition: as shown in the footnote of Table 3

は有意と考えられる変動は認められなかったが、クロルピリホスメチル、フェニトロチオン、マラチオン、カルバリルでは顕著な消失が認められた。この消失は、大ふすま中の残留物の消失によるところが大きかった。フェニトロチオン、マラチオン、クロルピリホスメチルについては、消失率がそれらの蒸気圧とおおむね対応していることから、玄麦表面からの揮発が大きな要因となっていると推測される。蒸気圧が低く、中性でも加水分解されやすいカルバリルの消失については、保存中は小麦の呼吸により高湿度となることから、加水分解の関与が疑われる。調査したすべての薬剤で、60%粉に分布する残留農薬の量も保存期間に比例してわずかに低下したが、各時点での60%粉への移行率は玄麦中残留量の低下が認められた4農薬ではほぼ一定していた。一方、ペルメトリンとピペロニルブトキ

シドではやや低下した。調査したすべての薬剤において、保存期間中に60%粉への移行率が顕著に高まることはなく、絶対量が増えることもなかった。

Fig. 3には、60%粉中残留量の二次加工品への移行率を棒グラフで表し、薬剤間の差と保存期間による差を示した。カルバリルの残留量は製パン工程で顕著に低下しており、加熱による分解が示唆される。堀ら³⁾は、中華めんの調製でマラチオンが加水分解されることを報告している。当研究で扱った6種農薬の中では、マラチオンとカルバリルはその他4農薬に比べて中性から弱塩基性で加水分解されやすいことが知られている。このため、これら2農薬のうどん玉への移行率は他の薬剤と比較して低く、また塩基性のかん水を使用して調製した中華めん玉では、その傾向はより顕著であった。

Table 4. Processing factors (Pf) of wheat product samples (pre-harvest)

Pesticide	fts ^{a)}	ar ^{b)}	Concentration (mg/kg)		Pf							
			Wheat grain	Wheat grain	Flour	Rest flour	Bran	Shorts	Bread (white)	Bread (whole meal)	Udon ^{c)}	Chinese noodle ^{d)}
Disulfoton ^{e)}	ND	5×	0.007	1.00	0.29	0.57	5.00	1.70	—	—	—	—
	ND2	5×	0.007	1.00	<0.219	0.71	4.00	<0.86	—	—	—	—
Fenitrothion	JP	5×	0.830	1.00	0.17	0.42	3.54	2.84	0.073	0.72	0.10	0.10
	ND	1×	0.319	1.00	0.085	0.15	3.54	1.37	0.044	0.65	0.053	0.066
Parathion-methyl	ND	5×	2.45	1.00	0.073	0.16	3.46	1.07	0.033	0.62	0.043	0.049
	ND	1×	0.151	1.00	0.19	0.28	3.15	1.35	0.093	0.54	0.11	0.13
Malathion	ND	5×	2.35	1.00	0.19	0.32	2.83	1.27	0.073	0.51	0.10	0.12
	JP	5×	0.084	1.00	0.18	0.63	3.82	4.21	<0.060	0.61	<0.060	<0.060
Carbofuran ^{f)}	ND	5×	0.13	1.00	0.077	<0.069	5.62	0.77	<0.069	0.48	<0.069	<0.069
	MO	5×	0.18	1.00	0.085	0.25	4.66	3.31	<0.050	0.97	0.11	0.11
Phosphamidon ^{g)}	NW	1×	0.019	1.00	0.16	0.16	5.16	1.47	<0.16	<0.16	<0.16	<0.16
	NW	5×	0.112	1.00	0.057	0.075	4.43	1.09	0.028	0.15	0.028	0.038
	NW2	1×	0.135	1.00	0.030	0.081	3.76	1.08	0.030	0.24	0.022	0.030
	NW2	5×	0.462	1.00	0.041	0.089	3.85	1.49	0.015	0.23	0.022	0.022
Dimethoate	ND	1×	0.308	1.00	0.12	0.15	3.22	1.24	0.039	0.35	0.065	0.038
	ND	5×	2.23	1.00	0.17	0.22	3.03	0.97	0.049	0.40	0.086	0.090
Mancozeb ^{h)}	ND	1×	0.18	1.00	0.28	0.33	3.72	0.56	0.17	0.67	0.22	0.17
	ND	5×	1.46	1.00	0.30	0.35	2.88	0.44	0.16	0.53	0.18	0.16
	MO	1×	1.05	1.00	0.40	0.42	2.38	1.09	0.23	0.49	0.30	0.27
	MO	5×	1.98	1.00	0.26	0.19	1.59	0.71	0.14	0.47	0.17	0.15
Diquat	ND	1×	0.30	1.00	0.23	0.43	3.70	1.33	0.12	0.61	0.15	0.11
	ND	5×	4.73	1.00	0.082	0.17	4.52	1.57	0.042	0.52	0.050	0.038

Pf: residue concentration in a product (mg/kg)/residue concentration in wheat grain (mg/kg)

^{a)} Field trial test site

^{b)} Application rate as relative ratio of the GAP maximum rate for pre-harvest treatment

^{c)} Lump of udon

^{d)} Lump of Chinese noodle

^{e)} PSSO₂+POSSO₂

^{f)} Carbofuran+3-OH-carbofuran

^{g)} Phosphamidon (cis+trans)+N-desethyl phosphamidon (cis).

^{h)} Mancozeb+ETU.

6. Preにおける加工係数 (Processing factor; Pf)

本報告で Pf と称しているものは、各加工および調理試料の残留濃度 (mg/kg) を出発原料 (玄麦) の残留濃度 (mg/kg) で除して求めたものである。第1報¹⁾で報告したとおり、これは、国際機関や欧米で加工係数として使用されているものと同義である。

Pre の Pf の結果を Table 4 に示す。60% 粉の Pf は 0.030~0.40 であった。食パン (全粒粉) では、移行率の結果と同様にジメトエートが 0.35~0.40 とやや低く、ホスファミドンは 0.15~0.24 と低かった。他の薬剤は 0.47~0.72 であった。食パン (60% 粉) は 0.015~0.23、うどん玉と中華めん玉は同等の値で 0.022~0.30 であった。

7. Post における Pf

結果を Table 5 に示す。60% 粉の Pf は 0.069~0.20 であり、移行率の結果と同様に Pre の値よりも低かった。マラチオン、カルバリルのうどん玉の Pf は他の薬剤に比べて低く、中華めん玉はさらに低かった。塩基性のかん水使用で加水分解されたことによる低下である。

まとめ

小麦試料の製粉工程において、製粉工程の各種一次加工品への玄麦残留量の移行率に薬剤間で大きな差はなかった。調査したすべての農薬は、玄麦の中で表層のふすまになる部分に最も高濃度で分布していた。玄麦中残留農薬の小麦粉への移行率は、製粉工程における小麦粉の生成重量で判断する量 (60%) よりもすべて低かった。

Pf は、第1報¹⁾で述べたとおり、暴露量評価の目的では移行率と異なり、原料重量とそれから得た加工品重量の差が無視できる場合を除いて、現在の日本の食品摂取量表に直接適用することはできない。本報告での小麦粉の Pf は Pre 0.40 以下、Post 0.20 以下であった。

小麦試料を用いた調理加工における農薬の残留濃度の変化を調査した結果は、基準値の設定に役立つばかりではなく、農産物に残留する農薬が食品に移行する量の把握をする上でも重要である。

謝辞

本研究は厚生労働省汎用農薬分析調査等の試験検査および

Table 5. Processing factors (Pf) of wheat product samples (post-harvest)

Pesticide	Storage period (months) ^{a)}	Concentration (mg/kg)		Pf							
		Wheat grain	Wheat grain	Flour	Rest flour	Bran	Shorts	Bread (white)	Bread (whole meal)	Udon ^{b)}	Chinese noodle ^{c)}
Permethrin ^{d)}	0	1.51	1.00	0.16	0.12	3.46	0.69	0.094	0.59	0.10	0.12
	1	1.45	1.00	0.14	0.11	3.47	0.69	0.085	0.60	0.09	0.10
	3	1.47	1.00	0.11	0.14	3.29	0.88	0.057	0.63	0.059	0.053
Piperonyl butoxide	0	2.41	1.00	0.16	0.12	2.97	0.91	0.11	0.64	0.12	0.13
	1	2.14	1.00	0.15	0.13	3.21	0.99	0.10	0.64	0.10	0.12
	3	2.43	1.00	0.11	0.15	3.28	1.16	0.056	0.60	0.073	0.071
Chlorpyrifos-methyl	0	2.73	1.00	0.19	0.20	3.07	1.10	0.10	0.62	0.11	0.13
	1	1.60	1.00	0.20	0.50	3.28	2.13	0.094	0.68	0.12	0.13
	3	1.48	1.00	0.18	0.46	2.61	2.34	0.090	0.61	0.10	0.12
Fenitrothion	0	5.15	1.00	0.12	0.12	3.30	0.94	0.046	0.52	0.061	0.066
	1	3.03	1.00	0.13	0.28	3.01	1.37	0.057	0.69	0.075	0.089
	3	2.20	1.00	0.16	0.32	3.06	1.72	0.093	0.69	0.089	0.10
Malathion	0	4.15	1.00	0.12	0.11	2.80	0.92	0.056	0.54	0.036	0.015
	1	2.72	1.00	0.18	0.30	2.70	1.29	0.088	0.68	0.051	0.024
	3	2.21	1.00	0.13	0.32	2.50	1.75	0.062	0.63	0.056	0.013
Carbaryl	0	5.22	1.00	0.074	0.052	2.93	0.90	0.018	0.33	0.023	0.0077
	1	4.00	1.00	0.082	0.078	3.03	1.01	0.019	0.32	0.029	0.013
	3	3.40	1.00	0.069	0.089	2.89	1.27	0.022	0.34	0.036	0.016

Pf: residue concentration in a product (mg/kg)/residue concentration in wheat grain (mg/kg)

^{a)} Storage condition: Kept in the dark at about 30°C

^{b)} Lump of udon

^{c)} Lump of Chinese noodle

^{d)} *cis* + *trans*

び厚生労働科学研究費補助金により実施した。試料調製においてご協力いただいた(財)日本植物防疫協会およびエクセル社(米国)の諸氏に感謝いたします。

文 献

- Saka, M., Iijima, K., Nishida, M., Koma, Y., Hasegawa, N., Sato, K., Kato, Y. Effects of processing and cooking on the levels of pesticide residue in rice samples. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **49**, 141-149 (2008).
- Nagayama, T., Maki, T., Kan, K., Iida, M., Kawai, Y., Nishima, T. The residual circumstances of organophosphorus pesticides in imported cereals and the behavior of pesticide during the manufacture of wheat flour. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **30**, 438-443 (1989).
- Hori, Y., Chonan, T., Sato, M., Okada, M. Residues of organophosphorus pesticides in wheat after milling and cooking. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **33**, 144-149 (1992).
- CX/PR 01/9-Add.2, the 33th Session of Codex Committee on Pesticide Residues (2001).
- 日本食品工業会, 食品分析法編集委員会編 "食品分析法", 光琳, 1982, p. 609-617 (ISBN 978-477184074).
- Saka, M., Iijima, K., Koma, Y., Fujita, M., Odanaka, Y., Kato, Y. Effects of water-soaking on the extraction of pesticide residue from powdered brown rice and wheat samples. *Nihon Nonyaku Gakkaishi (J. Pesticide Sci.)*, **34**, 431-434 (2006).
- 「今月の農業」編集室編 "改訂4版 農薬登録保留基準ハンドブック—作物・水質残留基準と試験法—", 東京, 化学工業日報社, 2003, p. 359-360.
- Kibune, N., Higashisawa, N., Nakamura, M., Maekawa, Y. Rapid analysis method of dithiocarbamate pesticides in agricultural products by high performance liquid chromatography. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **36**, 244-251 (1995).
- Kobayashi, H., Matano, O., Goto, S. An improved method for residue analysis of ethylenethiourea in vegetables by high-performance liquid chromatography. *Nihon Nonyaku Gakkaishi (J. Pesticide Sci.)*, **11**, 81-84 (1986).
- 農薬残留分析法研究班編集 "最新農薬の残留分析法(改訂版)" 東京, 中央法規, 2006, p. 941 (ISBN 4-8058-2782-3).
- Yoshii, K., Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Yasuhide, T., Nakamura, K. Degradation of malathion and phenothoate by glutathione reductase in wheat germ. *J. Agric. Food Chem.*, **48**, 2502-2505 (2000).
- Tomlin, C. D. S. ed. "The Pesticide Manual", 13th Ed., Hampshire, Stationary Office, 2003 (ISBN 978-1901396133).
- Goto, S., Kato, S. *Zanryu Nonyaku Bunsekihou (Analytical Methods of Pesticide Residue)*, 1980, p. 172-174.
- FAO: Plant Production and Protection Paper, Pesticide residues in Food—1993, Evaluations, "Mancozeb", Table 44 (p. 629-630), Table 75 (p. 660).

報 文

加工および調理による大豆試料中残留農薬の濃度変化*¹

(平成20年1月28日受理)

坂 真智子* 飯島和昭 西田真由美 狛 由紀子
長谷川直美 佐藤 清 加藤保博

Effects of Processing and Cooking on the Levels of Pesticide Residues in Soybean Samples

Machiko SAKA*, Kazuaki IJIMA, Mayumi NISHIDA, Yukiko KOMA,
Naomi HASEGAWA, Kiyoshi SATO and Yasuhiro KATOResidue Analysis Laboratory II, Chemistry Division, The Institute Environmental Toxicology:
4321 Uchimoriya-machi, Joso-shi, Ibaraki 303-0043, Japan; * Corresponding author

The effects of processing and cooking on the levels of pesticide residues in soybean samples were investigated for 14 pesticides in pre-harvest samples. On soaking, the transfer ratios (% total pesticide residue amount in product/that in soybean) of soaked soybean were greater than 60% for most of the pesticides investigated. The transfer ratio of soymilk ranged from 37% to 92%, and that of *tofu* ranged from 7% to 63%. The processing factor (Pf, the concentration (mg/kg) of pesticide in product/that in soybean) of *tofu* ranged from 0.026 to 0.28. These values varied among pesticides. There was a high correlation between the log P_{ow} and the transfer ratio of *tofu*. The test described here should be useful to obtain the transfer ratios of pesticide residues in processing and/or cooking steps.

(Received January 28, 2008)

Key words: 加工 processing; 調理 cooking; 加工係数 processing factor; 残留農薬 pesticide residue; 大豆 soybean; 豆腐 *tofu*; 豆乳 soymilk

緒 言

食品における残留農薬基準値の設定に役立てるために、著者らは食品摂取量の多い試料について加工調理における農薬残留量の変化を調べた。第1報¹として米試料、第2報²として小麦試料の結果を報告した。ここでは、その第3報として大豆試料の加工調理による農薬残留量の変化を調べて、調理加工品への移行率(収支)について得られた結果を報告する。また、出発原料中の残留農薬濃度に対する調理加工品中の残留濃度の比(以下、本報告では加工係数と称する)についても報告する。

大豆試料の加工調理における農薬等の濃度変化を検討した研究例は少ない。荻山ら³は、圃場で大豆試料を調製し、煮豆、豆乳、おから、きなこへの加工工程における挙動を発表している。本研究は大豆試料を栽培し、得られた乾燥大豆を用いて14種農薬の豆腐生成と煮豆工程での挙動を調べたものである。

実験方法

1. 対象化合物

Table 2に示す14種化合物に加え、ジスルホトンの代謝物であるジスルホトンスルホキシド(PSSO)、ジスルホトンスルホン(PSSO₂)、ジメトンチオール(POS)、ジメトンチオールスルホキシド(POSSO)およびジメトンチオールスルホン(POSSO₂)、クレトジム(CL)の代謝物であるクレトジムスルホキシド(CLSO)およびクレトジムスルホン(CLSO₂)、カルボフラン(CF)の代謝物である3-keto-カルボフラン(3-keto-CF)および3-OH-カルボフラン(3-OH-CF)、ホスファミドン(*cis*体および*trans*体)の代謝物である*N*-デスエチルホスファミドン(*N*-DEP, *cis*体)、グリホサートの代謝物であるAMPAを分析対象成分とした。

2. 試料調製

(社)日本植物防疫協会もしくは米国のエクセル社に委託して、対象化合物を処理した大豆の栽培および採取をした。栽培と施用についての詳細は、Table 1に示す。散布は、日本の使用基準または米国の適正農業規範(GAP)に従って行った。本試験目的を達成するため、散布濃度については、登録最大使用濃度(1×)もしくはその5倍量(5×)とした。

* 連絡先

財団法人 残留農薬研究所 化学部残留第2研究室: 〒303-0043 茨城県常総市内守谷町4321番地

*¹ 調理加工による残留農薬濃度変化 第3報*² 荻山和裕, 田中 薫, 山岸久芳, 田代定良, 小林裕子, 第27回農薬学会講演要旨集, p.100 (2002)

Table 1. Field test site list: Application of pesticides and preparation of soybean samples

Pesticide	Species	fts ^{a1}	Test		Formulation	GAP	Application amount (kg ai ⁶ /ha)	App. No. ^{d)}	PHI ^e (days)
			Control	ar ^{b1}					
Esfenvalerate	Asgrow 4403 BR	AR2	Control		Asana XL 0.66EC (Dupont, 8.4%)	USA	0	0	—
			5×				1.4	4	20
	Pioneer 93B87	IA	Control			USA	0	0	—
			5×			USA	1.4	4	24
Disulfoton	Pioneer 93B68	IA	Control		Di-Syston 8 (Bayer, 8%)	USA	0	0	—
			5×			USA	1.0	1	82
Fenitrothion	Pioneer 93B87	IA	Control		Sumithion EC (Sumitomo Chemical, 50%EC)	Japan	0	0	—
			1×				0.54	3	21
			5×			Japan	2.70	3	21
Procymidone	Tachinagaha	JP	Control		Sumilex WP (Sumitomo Chemical, 50%WP)	Japan	0	0	—
			5×			Japan	8.0	4	21
Parathion-methyl	Pioneer 93B87	IA	Control		Methyl 4EC Cheminova, 4EC, 4 lb/gal, 43.8%)	USA	0	0	—
			1×				1.1	2	20
			5×			USA	5.6	2	20
Carbaryl	Pioneer 93B82	IA	Control		Sevin 4F (Bayer C. S., 43.0%, 4 lb/gal)	USA	0	0	—
			5×			USA	7.3	5	14
Clethodim	Asgrow 4403 BR	AR	Control			USA	0	0	—
			1×				0.28	1	59
				5×			USA	1.43	1
	Pioneer 93B87	IA	Control		Select 2EC (Valent USA Crop., 26.4%)	USA	0	0	—
			1×		0.28		1	62	
			5×			USA	1.40	1	62
	Pioneer 93B82	IA2	Control			USA	0	0	—
			5×			USA	0.9	2	60
Carbofuran	Asgrow 4403 BR	AR	Control		Furadan 4F (FMC Co., 44%)	USA	0	0	—
			5×				1.4	2	20
	Pioneer 93B87	IA	Control			USA	0	0	—
			5×			USA	1.4	2	24
Phosphamidon	Pioneer 93B86	IA	Control		Dimecron 50 SCW (Shukuroglou/PREMIER CHEMICAL Co., Cyprus, ai 50%WSC)	*	0	0	—
			5×				4.96-5.09	4	6
	Pioneer 93B68 (Indica)	IA2	Control			*	0	0	—
			5×			*	4.88-5.03	4	6
Oxadixyl	Tachinagaha	JP	Control		Sandofan C (Syngenta, 10%, copper 40%)	USA	0	0	—
			5×			USA	8.0	4	14
Dimethoate	Pioneer 93B87	IA	Control		Dimethoate 4EC (Herena, 4 lb/gal)	USA	0	0	—
			5×			USA	2.8	2	21
Glyphosate	Pioneer 92B01 (Roundup ready)	IA2	Control		Roundup PRO (Monsanto Co., 41%, 4.0 lb/gal)	USA	0	0	—
			5×			USA	2.46	2	16
Paraquat	Pioneer 93B87	IA	Control		Gramoxone Max (Syngenta, 43.8%)	USA	0	0	—
			5×				1.4	1	15
	Pioneer 93M80	IA2	Control			USA	0	0	—
			5×			USA	1.4	1	15
Diquat	Pioneer 93B87	IA	Control		Reglone (Syngenta, 37.3%, 2 lb ai cation/gal)	USA	0	0	—
			5×				2.8	1	7
	Pioneer 93M80	IA2	Control			USA	0	0	—
			5×			USA	2.8	1	7

^{a1} JP: Japan Plant Protection Association, Ibaraki, Japan

AR: Mid-South Ag Research, Crittenden County, Proctor, AR, USA (EPA Region IV)

IA: Bennett Ag Research, Jefferson County, Richland, Iowa, USA (EPA Region V)

^{b1} ar: application rate ^{c1} ai: active ingredient ^{d1} Application number ^{e1} Pre-harvest interval

*: Reference to EVALUATIONS OF SOME PESTICIDE RESIDUES IN FOOD (JMPRFAO, 1968)

Table 2. Transfer ratio of pesticide residues for soybean product samples

Pesticide	fts ^{a1}	ar ^{b1}	Concentration (mg/kg)		Transfer ratio of residues (%)				log P_{ow} ^{c1}	s ^{d1}
			Soybean (dry)	Soaked soybean	Soymilk	Okara	Tofu	Boiled soybean		
Esfenvalerate	AR	5×	0.042	106	<82	<27	<26	—	6.22	N
	IA	5×	0.043	119	<73	<25	<27	—		
Disulfoton ^{d1}	IA	5×	0.027	51	<25	<16	<17	—	3.95	Y
Fenitrothion	IA	1×	0.018	126	<182	<64	<59	—	3.43	N
	IA	5×	0.244	90	92	48	63	28		
Procymidone	JP	5×	1.29	91	58	43	48	77	3.14	Y
Parathion-methyl	IA	1×	0.039	82	<84	<29	38	—	3.0	N
	IA	5×	0.415	79	59	29	50	25		
Carbaryl	JP	5×	0.03	96	<39	<108	<51	—	1.85	NY
Clethodim ^{d1}	AR	1×	0.183	82	53	17	18	—	1.6 ^{e1}	Y
	AR	5×	0.893	95	71	21	23	1.3		
	IA	1×	0.653	135	78	26	28	—		
	IA	5×	3.12	146	87	24	23	6.1		
	IA2	5×	0.044	119	89	26	34	<23		
Carbofuran ^{d1}	AR	5×	0.099	62	<64	<20	29	<23	1.52	Y
	IA	5×	0.182	86	37	15	11	<11		
Phosphamidon ^{d1}	IA	5×	0.084	19	<16	13	12	—	0.79	Y
	IA	5×	0.064	11	<22	<9.7	<12	—		
Oxadixyl	JP	5×	0.16	90	67	26	29	53	0.65-0.8	Y
Dimethoate	IA	5×	0.185	54	28	<5.6	<5.9	3.9	0.704	Y
Glyphosate ^{d1}	AR	1×	72	62	47	12	6.8	3.9	<-3.2	N
	IA	5×	0.050	72	65	87	29	21	-4.5	N
Paraquat	IA2	5×	0.094	66	50	43	33	—		
	IA	5×	0.045	88	89	53	23	—	-4.60	N
Diquat	IA	5×	0.045	88	89	53	23	—		
	IA2	5×	0.077	72	61	48	25	—		

Transfer ratio: %, total pesticide residue amount in product/that in soybean. (—): not performed.

^{a1} Field trial test site. ^{b1} Application rate as relative ratio of the GAP maximum rate.

^{c1} The data were taken from the Pesticide Manual, 13th edition

^{d1} Y: systemic pesticide N: nonsystemic pesticide NY: slightly systemic pesticide.

^{e1} The data were taken from EXTOWNET. ^{f1} PSSO₂+POSO₂ ^{g1} CLSO₂ ^{h1}Carbofuran+3-OH-carbofuran

ⁱ¹ Phosphamidon (cis+trans)+N-desethyl phosphamidon (cis) ^{j1} Glyphosate+AMPA

3. 分析試料

大豆、水浸漬大豆、浸漬水、豆乳、おから、豆腐、非凝固液、煮豆および煮汁の計9種類（一部7種類）を分析試料とした。

4. 試薬など

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、関東化学(株)もしくは和光純薬工業(株)製のものを使用した。

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。

標準品: ジスルホトン (純度 92.0%), PSSO (純度 99.0%), PSSO₂ (純度 95.0%), POS (純度 90.0%), POSSO (純度 83.0%) および POSSO₂ (99.0%) は Dr. Ehrenstorfer 社製, ジクワットは AccuStandard 社製, ホスファミド, N-DEP, CF, 3-keto-CF, 3-OH-CF, CL, CLSO₂ は林純薬工業(株)製を購入して使用した。記載のないものは和光純薬工業(株)から購入した。また、純度の記載のないものはいずれも 98% 以上であった。

にがり: 海水 100% (関の雫, (株)最進販売)

PIC A Low UV 試薬: Waters 社製イオンペア試薬,

酸性物質分離用。

フロリジル, シリカゲルおよびアルミナ N ミニカラム: Waters 社製 Sep-Pak (プラス)

C₁₈ ミニカラム: Varian 社製 Bond Elut C₁₈ (1 g) をあらかじめアセトニトリル 5 mL および水 5 mL でコンディショニングして使用した。

多孔性ケイソウ土カラム: Varian 社製 CE1020

陰イオン交換樹脂ミニカラム: Bio-Rad 社製 Poly-Prep AG 1-X 8, formate form 200~400 mesh, ベットボリュウム 2 mL を 20% 酢酸溶液 20 mL でコンディショニングして使用した。

陽イオン交換樹脂ミニカラム: Bio-Rad 社製 Poly-Prep AG-50 W-X 8, hydrogen form 200~400 mesh, ベットボリュウム 2 mL を水 10 mL でコンディショニングして使用した。

5. 機器, 装置

ホモジナイザー: Polytron (KINEMATICA 社製)

豆乳メーカー: マイコン電気豆乳メーカー (ツインバード工業社製)

圧力鍋: フィスラーミニロワイアル 2.5 リットル (フィ

スラー社製)

ガスクロマトグラフ (GC): 6890/ChemStation (窒素リン検出器, NPD) システム (Agilent Technologies 社製), 島津 14A (電子捕獲検出器, ECD) ((株)島津製作所製)

ガスクロマトグラフ/質量分析計 (GC/MS): HP5890 II (GC)/HP5971A (MS) MS-Windows ワークステーション付システム (Agilent Technologies 社製)

高速液体クロマトグラフ (HPLC): 島津 10A Vp [UV 検出器 (UVD), 蛍光検出器 (FLD)] シリーズ ((株)島津製作所製)

6. 測定条件

6.1 GC (NPD)

(1) エスフェンバレレート: カラム Restek 社製 Rtx-200 (内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.5 μm), カラム温度 265°C, 注入口温度 280°C, 検出器温度 300°C, ガス流量: キャリヤー (He) 20 mL/min, 空気 60 mL/min, 水素 3 mL/min.

(2) 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: カラム Restek 社製 Rtx-50 (内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm), カラム温度 100°C 1 min \rightarrow 5°C/min \rightarrow 270°C 1 min, 注入口温度 250°C, 検出器温度 280°C, ガス流量: キャリヤー (He) 10 mL/min, 空気 60 mL/min, 水素 2 mL/min.

(3) ホスファミドン, カルボフラン (CF) および 3-keto-カルボフラン (3-keto-CF), 3-OH-カルボフラン (3-OH-CF): 第 1 報¹⁾と同じ.

(4) ジスルホトン: 第 2 報²⁾と同じ.

6.2 GC/MS

プロシミドン, オキサジキシル: 第 1 報¹⁾と同じ.

6.3 HPLC

(1) クレトジム (CLSO₂): カラム (財) 化学物質評価研究機構製 L-column (5 μm , 内径 4.6 mm, 長さ 250 mm), 溶離液メタノール-水-リン酸 (600:400:1), 流速 1.0 mL/min, カラム温度 40°C, 測定波長 254 nm (UVD).

(2) グリホサート, AMPA: カラム 資生堂社製 CAP-CELL PAK MGC₁₈ (5 μm , 内径 4.6 mm, 長さ 75 mm), 溶離液 5 mmol/L PICA lowUV 水-メタノール (55:45), 流速 1.0 mL/min, カラム温度 40°C, 測定波長励起 254 nm, 蛍光 315 nm (FLD).

(3) パラコート, ジクワット: 第 1 報¹⁾のジクワットの条件でパラコートも同時測定.

7. 調理加工品の調製方法

大豆 200 g に水 1,000 mL を加え, 室温 (実測値約 23°C) で一晩放置後, 水浸漬大豆 (水で膨潤した状態の大豆) と浸漬水を得た. 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, 破砕蒸豆過程を実施し, 完了後にろ過して豆乳とおからに分離した. 豆乳 700 mL の温度を 70°C にし, ぬるま湯 50 mL にニガリ 10 mL を溶解したものを 2~3 回に分けて

加え, 10 分間放置した. これを豆腐型に移し, 300 g の重石をのせて 20 分間水分を出し, 豆腐と非凝固液を得た. 水浸漬大豆 300 g と水 300 mL を圧力鍋に入れて強火にかけ, 圧力がかかってから 12 分間とろ火で煮た後, 火を止めて自然放置し, 煮豆と煮汁に分離した. 各工程において生成した試料の重量もしくは容量を測定した.

8. 試料の抽出, 精製および定量

8.1 エスフェンバレレート

坂らの方法³⁾に従って, 分析した. ただし, 測定には, GC (NPD) を用いた.

8.2 ジメトエート, メチルパラチオン, プロシミドン, オキサジキシル, フェニトロチオン, カルバリル

第 1 報「ジメトエート, メチルパラチオン」の分析法¹⁾に準じた. ただし, プロシミドンおよびオキサジキシルの測定は GC/MS, 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は GC (NPD) で同時測定した.

8.3 グリホサート, AMPA

均一化した試料を水で抽出した後, 20%トリクロロ酢酸溶液で凝固処理した. 2.8%アンモニア溶液で中和して, C₁₈ ミニカラムを用いて精製した. 前処理した陰イオン交換樹脂ミニカラムで精製およびグリホサートと AMPA の分画を行い, その後それぞれの画分を陽イオン交換樹脂ミニカラムで精製した. 0.05 mol/L 四ホウ酸ナトリウム溶液-0.1 mol/L 塩酸溶液 (85:15) と 9-フルオレニルメチルクロロホルマート/アセトン (1 mg/L) を用いて, 室温で蛍光誘導体化し, 過剰な試薬をジエチルエーテルを用いて除去した. 試料溶液 5 μL を HPLC に注入し定量した. AMPA については, 定量値に換算係数 1.52 を乗じて, グリホサート換算値を算出した.

8.4 クレトジム

均一化した試料をメタノール-水 (1:1) で抽出したのち, 多孔性ケイソウ土カラムに移し, 酢酸エチル-ヘキサン (1:1) 流下して溶出した. 溶出液の溶媒を除去し, ジクロロメタン 25 mL で溶解し, 3 mol/L 硫酸, 1% *m*-クロロ過安息香酸/ジクロロメタン溶液を加え, 50°C の水浴中に放置し, CL および CLSO を CLSO₂ に変換した. その後, 10%チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え, 反応を停止した. ジクロロメタンによる液-液分配, シリカゲルミニカラムおよびアルミナ N ミニカラムによる精製を実施した. 最終溶液はアセトニトリル溶液として, 10 μL を HPLC に注入し定量した.

8.5 ジスルホトン (PSSO₂, POSO₂)

第 2 報²⁾と同じ.

8.6 ホスファミドンおよび N-DEP, CF, 3-keto-CF, 3-OH-CF

第 1 報¹⁾と同じ.

8.7 パラコート, ジクワット

第 1 報¹⁾のジクワットの方法でパラコートも同時定量した.

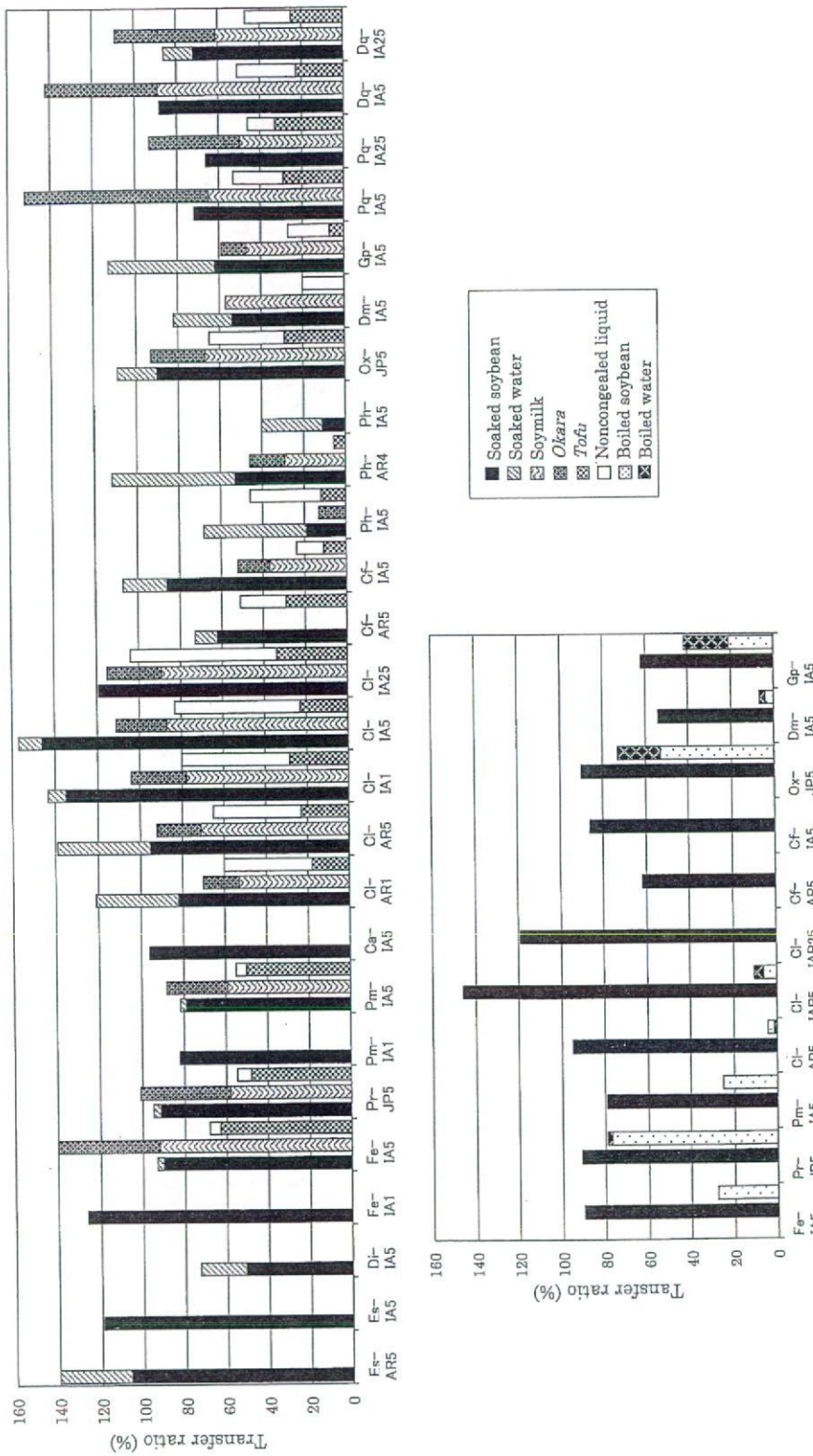


Fig. 1. Transfer ratio (%) of pesticide residues for soybean product samples

Transfer ratio: as shown in the footnote of Table 2

Es: esfenvalerate; Di: disulfoton; Fe: fenitrothion; Pr: procymidone; Pm: parathion-methyl; Ca: carbaryl; Cl: clethodim; Cf: carbofuran; Ph: phosphamidon; Ox: oxadixyl; Dm: dimethoate; Gp: glyphosate; Pq: paraquat; Dq: diquat
 Sample names consist of the abbreviated name of the test compound (shown above), location of the field test site in Japan (JP) or the USA (AR, IA, IA2), and application rate as relative ratio of the GAP maximum application rate (1 X, 5 X).

結果および考察

1. 分析対象農薬の選定

大豆への施用量の多いもの、理論最大一日摂取量 (TMDI) が一日摂取許容量 (ADI) を超える可能性のあるものを主体として選定した。さらに、物理化学的性状に着目し、性質の幅広いものを選んで試験した。

2. 分析試料

慣行施用処理 (1×) した場合は、ほとんどの薬剤で大豆試料に残留は認められなかった。

3. 調理加工品の調製

本報告では、豆腐製造方法として煮絞式 (豆乳メーカー使用) で得られた豆乳にニガリを加え凝固成型 (木綿豆腐、水さらしなし) する方法を採用した。煮沸時に大豆のサポニンやタンパク質により発泡し、不十分な加熱となることは品質や歩留まりの低下となる。このため、通常はモノグリセライド等の消泡剤を添加する⁴⁾。本研究では閉鎖系の小型豆乳メーカーを使用していることから、発泡による影響は受けず十分な加熱が得られると考え、消泡剤は添加しなかった。

大豆 200 g に水 1,000 mL を加えた水浸漬工程での平均生成量は、水浸漬大豆 452 g と浸漬水 739 mL であった。水浸漬大豆 290 g (大豆約 130 g 相当) と水 900 mL で

の豆乳製造工程では、豆乳 849 mL とおから 284 g であった。豆乳 700 mL を用いた豆腐製造工程での生成量は、豆腐 240 g と非凝固液 442 mL であった。各調理過程における各試料の生成量の変動係数 (C.V.) は 2.9~7.8% であり、各試料の生成における再現性は高かった。

4. 各分析法の検出限界、定量限界および添加回収試験

それぞれの分析法における検出限界は、S/N 比 3 以上の最小検出量から算出して 0.001~0.005 mg/kg であった。グリホサートは残留濃度が高かったため、0.02~0.8 mg/kg とした。定量限界は、添加回収試験で回収率 70~120%、相対標準偏差 (RSD) 20% 以下であることを確認し、決定した。その結果は、回収率が 70~116%、RSD 15% 以下であり、濃度は検出限界の約 2~4 倍であった。さらに、定量限界の 10~50 倍量を添加して、回収率を求めた。回収率は 71~113%、RSD は 10% 以下であった。これらにより、各薬剤の分析法の妥当性が確認された。

5. 調理加工品への移行率

調理加工品への移行率は、出発原料 (乾燥大豆) 中に残留する農薬量を 100 とし、出発原料から生成された各加工および調理試料中の残留農薬量の比率を求めたものである。

Table 2 に各農薬の移行率を採取場所と処理量の組み合わせ

Table 3. Processing factors (Pf) of soybean product samples

Pesticide	fts ^{a)}	ar ^{b)}	Concentration (mg/kg)		Pf				
			Soybean (dry)	Soybean	Soaked soybean	Soymilk	Okara	Tofu	Boiled soybean
Esfenvalerate	AR	5×	0.042	1.00	0.45	<0.12	<0.12	<0.12	—
	IA	5×	0.043	1.00	0.56	<0.12	<0.12	<0.12	—
Disulfoton ^{c)}	IA	5×	0.027	1.00	0.22	<0.037	<0.074	<0.074	—
Fenitrothion	IA	1×	0.018	1.00	0.56	<0.27	<0.27	<0.27	—
	IA	5×	0.244	1.00	0.41	0.14	0.18	0.28	0.20
Procymidone	JP	5×	1.29	1.00	0.39	0.90	0.16	0.22	0.32
Parathion-methyl	IA	1×	0.039	1.00	0.36	<0.13	<0.13	0.18	—
	IA	5×	0.415	1.00	0.35	0.089	0.14	0.22	0.10
Carbaryl	JP	5×	0.03	1.00	0.43	<0.17	<0.17	0.14	—
Clethodim ^{d)}	AR2	1×	0.183	1.00	0.35	0.077	0.071	0.082	—
	AR2	5×	0.893	1.00	0.41	0.10	0.10	0.10	0.043
	IA	1×	0.653	1.00	0.63	0.12	0.12	0.13	—
	IA	5×	3.12	1.00	0.69	0.14	0.11	0.12	0.028
Carbofuran ^{e)}	IA2	5×	0.044	1.00	0.52	0.14	0.11	0.14	<0.11
	AR	5×	0.099	1.00	0.26	<0.091	<0.091	0.11	<0.091
Phosphamidon ^{f)}	IA	5×	0.182	1.00	0.40	0.038	0.033	0.049	<0.049
	IA	5×	0.084	1.00	0.083	<0.024	0.060	0.048	—
Phosphamidon ^{f)}	IA	5×	0.064	1.00	0.047	<0.031	<0.047	<0.047	—
	IA	5×	0.16	1.00	0.36	0.094	0.10	0.12	0.21
Oxadixyl	JP	5×	0.16	1.00	0.36	0.094	0.10	0.12	0.21
Dimethoate	IA	5×	0.185	1.00	0.24	0.086	<0.027	<0.027	0.016
Glyphosate ^{g)}	AR	1×	72	1.00	0.26	0.056	0.069	0.026	0.083
Paraquat	IA	5×	0.050	1.00	0.29	0.074	0.21	0.14	—
	IA2	5×	0.094	1.00	0.32	0.10	0.42	0.12	—
Diquat	IA	5×	0.045	1.00	0.31	0.091	0.23	0.10	—
	IA2	5×	0.077	1.00	0.40	0.13	0.24	0.049	—

Pf: residue concentration in a product (mg/kg)/residue concentration in soybean (mg/kg)

^{a)} Field trial test site ^{b)} Application rate as relative ratio of the GAP maximum rate

^{c)} PSSO₂+POSO₂ ^{d)} CLSO₂ ^{e)} Carbofuran+3-OH-carbofuran

^{f)} Phosphamidon (cis+trans)+N-desethyl phosphamidon (cis) ^{g)} Glyphosate+AMPA

わせの表として示した。さらに、Fig. 1に移行率の結果を表した。水浸漬工程、豆乳生成工程、豆腐製造工程での加工調理品への移行率を上段に、下段には、水浸漬大豆の棒グラフ、煮豆と煮汁のスタッフ・グラフを示した。

調査したほとんどの薬剤で大豆中の残留農薬量の約60%以上が水浸漬大豆中に残留していた。浸漬水にはあまり移行しなかった。薬剤間での差は少なかった。ただし、ホスファミドンの浸漬水への移行率は他の薬剤と比較して高かった。これは、ホスファミドンの水溶解性が高いことが一因であると示唆される。かなり水溶解性の高いジクワットおよびパラコートの浸漬水への移行率は、高くなかった。このことは、ジクワットおよびパラコートがともに四級アンモニウムであり、負電荷をもつ物質に強く吸着されるので、これが原因の1つと思われる。水浸漬大豆以降の加工品への移行率は、薬剤間での差が大きかった。すなわち、破碎蒸煮後、ろ過して得られた豆乳への大豆試料中からの残留農薬の移行率は、37~92%であり、おからで12~53%であった。豆乳にニガリを加え凝固させ、非凝固液を分離した大豆試料中から豆腐への移行率は6.8~63%であった。蒸煮して得られた煮豆で1.3~77%であった。

6. 加工係数 (Processing factor; Pf)

本報告において Pf と称したものは、各加工および調理試料中の残留農薬の濃度 (mg/kg) を出発原料 (乾燥大豆) 中の残留濃度 (mg/kg) で除して求めたものである。これは、国際機関や欧米で加工係数として使用されているものと同義である¹⁾。

結果を Table 3 に示す。水浸漬大豆の Pf は、0.047~0.69 であった。豆乳およびおからの Pf は、0.038~0.90 および 0.033~0.42 であった。豆腐の Pf は、0.026~0.28 であった。煮豆の Pf は、0.016~0.32 であった。移行率の結果と同様に、薬剤間での差が大きかった。

7. 物理化学的性状との関係

豆腐製造工程での豆腐への移行率と調査した農薬の $\log P_{ow}$ との関係を図 2 に示した (ただし、 $\log P_{ow}$ の値が負の値であるグリホサート、パラコートおよびジクワットのデータは、除外した結果である)。豆腐への移行率と7種類の農薬の $\log P_{ow}$ との間に相関が認められた ($p < 0.01$)。豆腐は架橋されたタンパク質の網目状態に多数の水分子を取り込んだ構造をしている。凝固剤として塩化マグネシウムが主であるニガリを使用する場合、マグネシウムイオンがタンパク質側鎖のカルボキシル基を架橋してゲルを形成している^{5), 6)}。このような複雑な構造では農薬の移行率に関与する要因が多種存在すると考えられる。今回得られた結果は、化合物の疎水性との関連を示唆している。ただし、検討した農薬の $\log P_{ow}$ の範囲が狭い (0.704~3.95) ため、今後より多くの農薬についての検討が必要である。

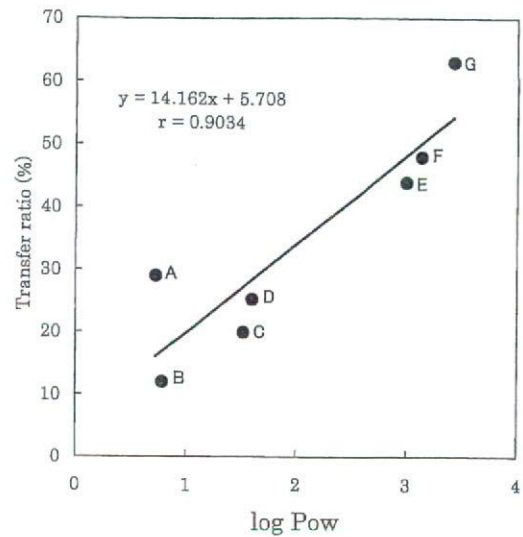


Fig. 2. Relationship between the transfer ratios of pesticide residues for soybean product samples and $\log P_{ow}$ of pesticides

Transfer ratio: %, total pesticide residue amount in *tofu*/that in soybean.

A: Oxadixyl, B: Phosphamidon, C: Carbofuran, D: Clethodim, E: Parathion-methyl, F: Procymidone, G: Fenitrothion.

Data are the means of the transfer ratios in trials. The correlation coefficient was significant ($p < 0.01$).

まとめ

大豆試料の水浸漬過程において、薬剤間における移行率に大きな差はなかった。しかしながら、豆乳以降の生成工程における移行率は、薬剤間での差が大きかった。豆腐への移行率と農薬の $\log P_{ow}$ との間に相関が認められた。

Pf については、第 1 報¹⁾で述べたとおり、現在の日本の食品摂取量表に直接適用することはできない。しかしながら、加工品の国際貿易を円滑に進める上では Pf は重要であり、かつ簡便に算定できることは有益である。

本報告では、大豆試料を用いた調理加工における農薬の残留濃度の変化をモデル試験により調査した。これは、農産物に残留する農薬が食品に移行する量の把握をする上で重要な手段である。このモデル試験は、食品に残留する農薬の実態調査と同様に重視される方法であると考えられる。

謝 辞

本研究は厚生労働省汎用農薬分析調査等の試験検査および厚生労働科学研究費補助金により実施した。試料調製においてご協力いただいた(財)日本植物防疫協会およびエクセル社(米国)の諸氏に感謝いたします。

文 献

- 1) Saka, M., Iijima, K., Nishida, M., Koma, Y., Hasegawa, N., Sato, K., Kato, Y. Effect of processing and cooking

- on the levels of pesticide residue in rice samples. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **49**, 141-149 (2008).
- 2) Saka, M., Iijima, K., Nishida, M., Koma, Y., Hasegawa, N., Sato, K., Kato, Y. Effects of processing and cooking on the levels of pesticide residue in wheat samples. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **49**, 150-159 (2008).
 - 3) Saka, M., Iijima, K., Koma, Y., Fujita, M., Odanaka, Y., Kato, Y. Effects of water-soaking on the extraction of pesticide residue from powdered brown rice and wheat samples. *Nihon Nouyaku Gakkaishi (J. Pesticide Sci.)*, **34**, 431-434 (2006).
 - 4) 青山 隆. 豆腐製造技術の動向. 豆腐製造資材総合ハンドブック 2001年版. トーヨー新報, 2001, p. 29-31.
 - 5) Murata, Y. *Tofu Tsukuri No Kagaku (Chemistry of the Tofu making)*. *Kagaku To Seibutu*, **43**, 101-102 (1995).
 - 6) やさしい豆腐の科学 改訂版. 渡辺篤二監修, フードジャーナル社 1987, p. 74, p. 153 (IBN 4-902602-02-4).

農薬環境科学研究

第15号

Proceedings of the 25th Symposium on
Environmental Science of Pesticide

第25回農薬環境科学研究会
シンポジウム講演集

日本農薬学会
2007

魚介類への残留基準の設定法について

(財)残留農薬研究所 加藤保博

はじめに

平成18年5月29日から施行された農薬等の食品中残留基準のポジティブリスト制度の下では、個別に残留基準値が設定されていない食品および農薬については、一律基準（0.01 ppm）が適用され、これを超えて残留農薬が検出された場合には、当該食品の流通、販売が原則、禁止される。同制度の施行に先立ち、登録保留基準、国際基準、ならびに国際基準と同様な考え方で残留基準を設定しており、関連データの提出が可能と申し出のあった米国、EUなど5カ国の残留基準を参考にして、残留基準値の無かった農薬および生鮮品を主体とした各種農畜産食品に暫定基準が設定された。しかし、水系を介した非意図的な移行によって生じる魚介類中の残留農薬については、残留基準が設定されている例は海外でも極一部の農薬（数剤）に限られており、それらを除くほぼ全ての農薬については魚介類に個別の残留基準を設定することなく、ポジティブリスト制度施行を迎えた。

同制度の下、島根県等でシジミから一律基準を超えて農薬が検出され、出荷停止措置が取られた。その原因は特定されていないが、止水管理等、農薬の使用が適切に管理されている場合においても環境を介して非意図的に魚介類に農薬が移行し、残留することがあるとの認識の下で、厚生労働省は演者が主任研究者として実施している厚生労働科学研究費補助金「食の安心・安心確保推進研究事業、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」の平成19年度研究の一環（分担研究、「魚介類への残留基準の設定法」）として、下記専門家からなる研究班を設け、非意図的に環境を介して魚介類に農薬が残留する場合の魚介類中の残留基準設定について、そのあり方、設定の方法、設定に必要なデータ等に関する検討を行い、提言に纏めるよう求めた。

井上隆信（豊橋技術科学大学）、上路雅子（独立行政法人農業環境技術研究所）、
豊田正武（実践女子大学）、中村幸二（埼玉県農林総合研究センター）、
橋本伸哉（静岡県立大学環境科学研究所）、山本広基（島根大学）

研究班報告書

研究班は本年4月から3回の班会議を経て下記を骨子とする検討結果を報告書（資料参照）に取りまとめ、6月22日の薬事食品衛生審議会農薬・動物用医薬品部会に報告し、了承を得た。同報告書に示された手法に基づいてこれまで（9月末）にクミルロンとシメコナゾールについて魚介類中残留基準が設定され、8月6日の薬事食品衛生審議会食品衛生分科会での承認を経て、8月21日に告示されている。

報告書の骨子

1. 止水管理など農薬の使用基準が遵守されている場合においても環境を介して魚介類に