

Ⅲ. 研究成果の刊行物・別刷り

報 文

加工および調理による米試料中残留農薬の濃度変化*¹

(平成19年10月9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 Rice 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 rice samples were investigated for 11 pesticides in pre-harvest (9 pesticides) and post-harvest (4 pesticides) samples. In the polishing process, the transfer ratio (% total pesticide residue amount in product/that in brown rice) of rice bran ranged from 40% to 106%, and the transfer ratio of polished rice ranged from 9% to 65% in pre-harvest samples. These values varied from pesticide to pesticide. The processing factor (the concentration (mg/kg) of pesticide in product/that in the brown rice) of polished rice ranged from 0.11 to 0.73. The loss of pesticides during processing and/or cooking did not correlate to any single physical or chemical property. 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 October 9, 2007)

Key words: 加工 processing; 調理 cooking; 加工係数 processing factor; 残留農薬 pesticide residue; 米 rice; 玄米 brown rice; 白米 polished rice

緒 言

収穫した農作物や畜水産物はそのまま食品として摂取される場合もあるが、多くは加工・調理して摂取される。したがって、収穫した時点での農作物のみならず加工・調理した食品における残留農薬の実態を把握することは「食の安全・安心」を担保する上にも極めて重要なことである。

食事からの残留農薬の摂取量を評価することなく暫定基準を設定してポジティブリスト制度は平成18年5月29日に施行されたが、5年以内にそれらの基準が見直されることになっており、同制度施行前にも増して残留農薬の一日摂取量(暴露量)評価の精密化がますます重要となってきた。暴露量評価の精密化は平成10年に食品衛生調査会から意見具申され、農産物中の残留量として、残留基準値の代わりに最大条件下の作物残留試験における残留レベルの平均値を採用するほか、非可食部の除去ならびに加工調理による残留濃度への影響などの要因も考慮することがうたわれているが、加工調理の影響はデータが十分そろって

いないことなどからまだ採用されていない。

作物試料を用いて、調理・加工などでの推移を検討した報告には、多くの報告がある^{1)~4)}。米試料においては、モデル試験(ポストハーベスト)として中村ら⁵⁾、Desmarchelierら⁶⁾、圃場試料(プレハーベスト処理試料)を使用した佐藤ら⁷⁾、上野ら⁸⁾の報告があるが、農薬の使用履歴の明らかな圃場試料を用いた報告はほとんどない。

そこで精密な暴露量評価に役立てるために、食品摂取量の大きい米試料について加工調理による農薬残留量の変化を調べ、玄米中残留濃度の収支(調理加工品への移行率)についてデータを収集した。また、出発原料中残留濃度に対する調理加工品中残留濃度の比(以下本報告では、加工係数と称する)も求めた。

実験方法

1. 試料調製

(1) プレハーベスト処理試料(以下Preと略す)

(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水稻を栽培し、籾米もしくは玄米の試料を得た。栽培と施用についての詳細

* 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1報

Table 1. Field test site list Application of pesticides and preparation of rice sample

Pesticide	Species	fts ^{a1}	Test	Formulation	GAP	Application amount (kg ai ^{e1} /ha)	App. No. ^d	PHI ^{e2} (days)		
			ar ^{b1}							
Fenitrothion	Koshihikari	JP	Control	Sumithion EC (Sumitomo Chemical, 50%EC)	Japan	0	0	—		
			5×			0.047	4	21		
	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control		0	0	—			
1×			1.0	3	21					
			5×			5.1	3	21		
Diazinon	Koshihikari	JP	Control	Diazinon 40EC (Nippon Kayaku, 40%EC)	Japan	0	0	—		
			5×			0.03	4	21		
Parathion-methyl	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control	Pennacp M (Cereagri Inc., 4EC; 4 lb/gal)	USA	0	0	—		
			1×			0.84	2	15		
			5×			4.2	2	15		
Malathion	Koshihikari	JP	Control	Malathion EC (Nihon Nouyaku, 50%EC)	Japan	0	0	—		
			5×	0.019		5	7			
	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control	Malathion 57EC (Platte Chemical, 57%)	USA	0	0	—		
			1×	2.24		5	5			
			5×			11.2	5	5		
	M206 (Japonica)	CA	Control	Malathion 8EC (Micro Flo Co., LLC, %)	USA	0	0	—		
			1×	2.23-2.25		5	8			
			5×	11.3-11.4		5	8			
Carbaryl	Koshihikari	JP	Control	Denapon 2F (Aventis Crop Science Shionogi, 2.0%)	Japan	0.00	0	—		
			5×	0.04		5	14			
	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control	Sevin 4F (Bayer C. S., 43.0%, 4 lb/gal)	USA	0	0	—		
1×			1.7	2		14				
			5×			8.4	2	14		
Carbofuran	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control	Furadan 5G (FMC Co., 5.0%)	USA	0	0	—		
			5×	0.780		1	58			
		M206 (Japonica)	CA	Control			0	0	—	
			5×			3.36	1	61		
Phosphamidon	M401 (Japonica)	CA2	Control	Dimecron 50 SCW (Shukuroglou/Premier Chemical Co., Cyprus, ai 50%WSC)	*	0	0	—		
			1×			1.47	1	7		
					4×			1.47-1.49	4	7
	Wells (Indica)	AR	Control		0	0	—			
1×			1.51	1	7					
			4×			1.49-1.52	4	7		
Dimethoate	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control	Dimethoate 4EC (Helena, 4 lb/gal)	Australia	0	0	—		
			1×	0.20		4	28			
				5×			1.0	4	28	
Diquat	Cocodrie rice (Japonica)	AR	Control	Diquat (Syngenta, 37.3%, 2 lb ai cation/gal)	Australia	0	0	—		
			1×	0.56		1	5			
				5×			3.0	1	5	

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

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

CA: Research 2000, Glenn County, Chico, CA, USA (EPA Region X)

CA2: Research 2000, Glenn County, Glenn, CA, USA (EPA Region X)

^{b1} Application rate

^{e1} ai: active ingredient

^d Application number

^{e2} Pre-harvest interval

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

は、Table 1 に示す。市販の農薬製剤を用い、日本の使用基準、米国、ま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口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。ホスファミドンの場合は、使用濃度は1倍量で散布回数を1回と4回とし1×および4×と示した。

(2) ポストハーベスト処理試料 (以下 Post と略す)

展着剤 (ダイン、武田薬品 (株) 製) 0.05 mL を水で 100 mL 定容とし、この溶液 10 mL にスミチオン 50% 乳剤 (フマキラー (株) 製) 280 mg、クロルピリホスメチル (純度 99.6%) 140.6 mg、カルバリル (純度 99.9%) 140.1 mg、ペルメトリン (*cis*, 99.2%) 141.1 mg およびペルメトリン (*trans*, 98.0%) 142.9 mg を溶解し、散布溶液を調製した。分析対象農薬の使用暦のない水稻穀粒 2.5 kg をステンレス製バットに入れ、散布溶液 7 mL を 10 mL 容噴霧器を用いて均等に噴霧した後、ビニール袋に合わせ混合した。処理後、オーストラリアにおけるポストハーベスト処理穀粒の保存条件に準じて、ガラス容器 [開放系、1 リットル容 (直径 11 cm, 高さ 16 cm)] に入れ、約 30°C 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、2 週間とした。

(3) 分析試料

籾米 (穀粒, 2.0~3.5 kg) を籾摺り機で脱穀して、玄米と籾殻に分離した後、玄米 540 g を精米機にて精米し、白米と糠を得た。精白度は白米として一般的な条件 (玄米の 8% w/w を除去) とした。玄米もしくは白米 300 g を米とぎカップに量り採り、水 450 mL を加え、20 秒間研ぎ、とぎ汁を分取した。新たに水 300 mL を加え同様の操作を 3 回繰り返した後、とぎ汁を合わせ、総容量を測定した。最後の洗浄を終えた後、水洗した玄米もしくは白米をザルに移し、15 分間放置し自然乾燥した。水洗玄米 180 g に水 300 mL を加え、炊飯器の玄米炊飯モード (115 分間炊飯) で炊飯した。水洗白米 180 g には水 200 mL を加え、炊飯器の白米炊飯モード (50 分間炊飯) で炊飯した。各工程において生成した試料の重量および容量を測定した。

玄米、白米、糠、水洗玄米、玄米とぎ汁、水洗白米、白米とぎ汁、炊飯玄米、炊飯白米の計 9 種類を分析試料とした。

2. 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。

分析用標準品は、対象化合物のジクワットは

AccuStandard 社製、*N*-デスエチルホスファミド (*N*-DEP, *cis*)、カルボフラン (CF)、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) は林純薬工業 (株) 製、それ以外は和光純薬工業 (株) から購入した。純度はいずれも 98% 以上であった。

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。

フロリジル、シリカゲル、NH₂ 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

陽イオン交換樹脂ミニカラム: Bio-Rad 社製 Poly-Prep AG-50W-X8, H⁺ 20C~400 mesh, ベットボリウム 2 mL を飽和塩化ナトリウム溶液 10 mL (流速 3.3 mL/min) および水 20 mL (流速 0.8 mL/min) を流しコンディショニングして使用した。

3. 機器、装置

ホモジナイザー: Polytron (KINEMATICA 社製)

籾摺り器: YANMAR ST50 (ヤンマー農機 (株) 製)

精米機、炊飯器: Q3-3, RCK-6DX ((株) 東芝製)

米とぎカップ: 貝印社製 (米の洗浄に使用)

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)

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

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

4. 測定条件

4.1 GC (NPD)

(1) ジメトエートおよびメチルパラチオン: 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 70°C 1 min → 3°C/min → 205°C 0 min → 10°C/min → 240°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

(2) ホスファミド: 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 → 5°C/min → 280°C, 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) CF: カラム Restek 社製 Rtx-5 (内径 0.53 mm, 長さ 15 m, 膜厚 1.0 μm), カラム温度 50°C 1 min → 10°C/min → 220°C 2 min (CF, 3-keto-CF), 80°C 1 min → 10°C/min → 220°C 10 min (3-OH-CF), 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

4.2 GC/MS

カルバリル, ダイアジノン, 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: カラム Agilent Technologies 社製 HP-5ms (内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 0.25 μ m), カラム温度 70°C 2 min \rightarrow 10°C/min \rightarrow 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, 注入方式はパルスドスプリットレス注入 (30 psi 0.5 min \rightarrow 99 psi/min \rightarrow 7.9 psi), イオン化方式: EI, イオン化エネルギー: 70eV, イオン源温度: 175°C, 測定方式: SIM.

4.3 HPLC (FLD)

ジクワット: カラム: Penomenex 社製 Prodigy ODS3 (内径 4.6 mm, 長さ 250 mm), 溶離液: 水-アセトニトリル (90:10), 流速 0.6 mL/min, カラム温度 40°C, 測定波長: 励起 340 nm, 蛍光 430 nm.

5. 試料の抽出, 精製および定量

(1) ジメトエート, メチルパラチオン

農薬登録保留基準ハンドブックの「ジメトエート」の試験法⁹⁾に準じて, 分析した. 均一化した試料をアセトン (乾物試料については水浸漬を実施) で抽出した後, 液-液分配はジクロロメタンではなく, 酢酸エチルを用い, 次に多孔性ケイソウ土カラムを用いたアセトニトリル/ヘキサソ液-液分配およびフロリジルミニカラムで精製した. 最終溶液はアセトン溶液とし, GC に注入し定量した.

(2) ホスファミドン

均一化した試料をアセトン (乾物試料については水浸漬を実施) で抽出した後, 酢酸エチルによる液-液分配を実施した. 多孔性ケイソウ土カラムを用いた精製では, ヘキサソで洗浄した後, ジクロロメタンで溶出した. さらに, フロリジルミニカラムによる精製を実施した. 最終溶液はアセトン溶液とし, GC に注入して, 試料中のホスファミドンおよび N-DEP の残留濃度を定量した. N-DEP の濃度に換算係数 1.10 を乗じて, ホスファミドンとしての濃度を求め, ホスファミドンの濃度に加算した値を求めた.

(3) CF

農薬登録保留基準ハンドブックの「カルボスルファン」の試験法⁹⁾に準じて, CF および 3-keto-CF を定量した. アセトニトリル/ヘキサソ液-液分配とフロリジルカラムによる精製は, 多孔性ケイソウ土カラムとシリカゲルミニカラムによる精製に変更した. 3-keto-CF の値は, ほとんどの試料において定量限界未満であったため, CF 濃度に加算しなかった.

3-OH-CF は, 「カルボスルファン, カルボフラン, フラチオカルブ及びベンフラカルブ試験法 (農産物)」^{*2} に従って定量した. シリカゲルカラムによる精製は, フロリジルミニカラムに変更した. 試料中の残留濃度を算出し,

3-OH-CF の濃度に換算係数 0.93 を乗じて, CF としての濃度に換算し, CF の濃度との合量値を求めた.

(4) カルバリル, ダイアジノン, 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
坂らの報告¹⁰⁾に従って, 分析した.

(5) ジクワット

土橋ら¹¹⁾, 角田ら¹²⁾, ChiChila ら¹³⁾の方法に準じて, 均一化した試料を酸性条件下で 5 時間加熱還流抽出した後, ポリスチレンミニカラムおよび陽イオン交換樹脂ミニカラムで精製した. 9 mol/L 水酸化ナトリウム溶液, 1% フェリシアン化カリウム溶液および 1% 過酸化水素水を用いて, 室温で蛍光誘導体化した後, 反応液をクロロホルムで液-液分配した. 試料溶液を HPLC に注入し, 試料中のジクワットの濃度を算出した.

結果および考察

1. 分析対象農薬の選定

分析対象農薬は, 水稲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, 生質の幅広いものを選んで試験した.

2. 調理加工品の調製

精米工程における重量比でみた玄米からの白米および糠の生成率は, ジャポニカ種で白米 88 ~ 90%, 糠 9 ~ 12%, インデニカ種で白米 80 ~ 84%, 糠 15 ~ 19% であった. 炊飯工程では, 水洗玄米の重量とそれに水を加えて炊飯して得た炊飯玄米の重量比は 217 ~ 231%, 同様に水洗白米の重量に対する炊飯白米の重量比は 183 ~ 195% であった. 以上のように各調理加工過程で得られた各試料の生成重量の変動は少なかったため, 調理加工試行は 1 回とし, 調製された試料の分析は, 各 3 回試行で実施した.

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玄米とぎ汁および白米とぎ汁 0.0004 ~ 0.001 mg/L, その他の試料は 0.003 ~ 0.05 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て決定し, 濃度は検出限界の約 2 ~ 4 倍であった. 添加回収試験における結果は, 定量限界濃度の添加で, 回収率 71 ~ 120%, RSD 15% 以下, 定量限界の 20 ~ 100 倍量の添加では, 回収率は 78 ~ 108%, 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. 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 (玄米) 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

*2 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知「食品に残留する農薬, 飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験について」平成 17 年 1 月 24 日, 食安発第 0124001 号 (2005)

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

Pesticide	fts ^{a)}	ar ^{b)}	Pre/Post ^{c)}	Transfer ratio (%)						log P_{ow} ^{d)}	s ^{e)}
				Polished rice	Rice bran	Washed brown rice	Washed polished rice	Cooked brown rice	Cooked polished rice		
Fenitrothion	JP	5×	Pre	24	75	88	10	58	3.1	3.43	N
	AR	1×	Pre	26	63	75	9.4	45	5.5		
	AR	5×	Pre	27	77	105	10	56	3.8		
Daiazinon	JP	5×	Pre	20	72	101	10	104	6.4	3.30	N
	AR	1×	Pre	24	66	65	3.8	30	<4.3		
Parathion-methyl	AR	5×	Pre	23	80	69	6.4	26	<2.2	3.00	N
	AR	5×	Pre	<15	93	84	<17	43	<20		
Malathion	JP	5×	Pre	14	79	66	4.5	26	2.7	2.75	N
	AR	1×	Pre	23	89	75	2.8	32	0.9		
	CA	1×	Pre	11	101	52	1.6	27	<2.2		
	CA	5×	Pre	17	89	65	3.4	39	1.1		
Carbaryl	JP	5×	Pre	53	40	92	25	1.1	1.9	1.85	NY
	AR	1×	Pre	33	51	69	13	<0.6	2.3		
	AR	5×	Pre	35	60	36	9.4	0.4	2.0		
Carbofuran ^{f)}	AR	5×	Pre	33	53	52	<33	<49	<37	1.52	Y
	CA	5×	Pre	39	68	69	15	<10	<5.7		
Phosphamidon ^{g)}	AR	1×	Pre	23	59	64	8.5	18	3.3	0.79	Y
	AR	5×	Pre	53	59	55	29	32	5.5		
	CA2	1×	Pre	35	73	60	9.1	14	3.9		
	CA2	5×	Pre	34	68	64	32	23	17		
Dimethoate	AR	5×	Pre	65	<19	92	<46	<69	<52	0.704	Y
Diquat	AR	1×	Pre	21	96	91	18	59	<23	-4.60	N
	AR	5×	Pre	9.7	106	102	4.4	81	4.1		
	JP	3×	Post	10	79	83	2.8	55	3.6		
Permethrin ^{h)}	JP	3×	Post	11	67	89	3.0	75	1.1	4.24	N
Chlorpyrifos-methyl	JP	3×	Post	9.2	72	72	3.2	50	2.5	3.43	N
Fenitrothion	JP	3×	Post	14	70	47	8.1	<9.4	<7.8	1.85	NY
Carbaryl	JP	3×	Post								

Transfer ratio: %, total pesticide residues amount in product/that in brown rice

^{a)} Field trial test site

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

^{c)} Pre: pre-harvest/Post: post-harvest

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

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

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

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

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

わせの表として示した。さらに、Fig. 1 に Pre における移行率をスタック・グラフで表し、調理工程別（精米、水洗、炊飯）の棒グラフとした。

精米工程での白米と糠への移行率の合計は、ジメトエートの値を除き約 80~120% の範囲内にあり、精米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。ジメトエートでは残留値が低く (0.011 mg/kg)、糠への移行量を正確に測定できなかった。白米への移行率は 10~65%、糠のそれは 40~106% であり、薬剤間の差が大きかった。ただし、浸透移行性を有する農薬（カルバリル、CF、ホスファミドン、ジメトエート）に着目すると、白米への移行率は 23~65% であり、非浸透移行性農薬の移行率 (10~27%) よりも若干高い傾向が認められた。すなわち、調査した薬剤の中では、浸透移行性の有無が白米への移行率に影響することが示唆された。また、Pre で調査した 9

種農薬の中でジクワットを除く 8 種では、log P_{ow} の小さい農薬のほうが白米への移行率が高い傾向が認められた。佐藤ら⁷⁾ はフェノブカルブ、フルトラニル、プロロフェジンおよびシラフルオフェンの 4 剤を散布して農薬残留米を栽培し、もみから白飯に至るまでの過程で残留農薬を調査した。その結果を基に、玄米中残留量の白米への移行率を計算すると慣行区で 10~56% であった。上野ら⁴⁾ は残留の認められた国内産玄米で 37 薬剤の精米、米とき、炊飯を調査した結果、玄米中残留量の白米への移行率は 19% であったとの報告をしている。いずれも本報告と近似した値を示している。

水洗工程では、白米で給じて水への移行率が高かった。玄米では、白米に比べて水への移行率は低かった。これは、白米の表面に付着した糠が水洗で除去された可能性があることと玄米の表面は精米の際に糠として除去されるこ

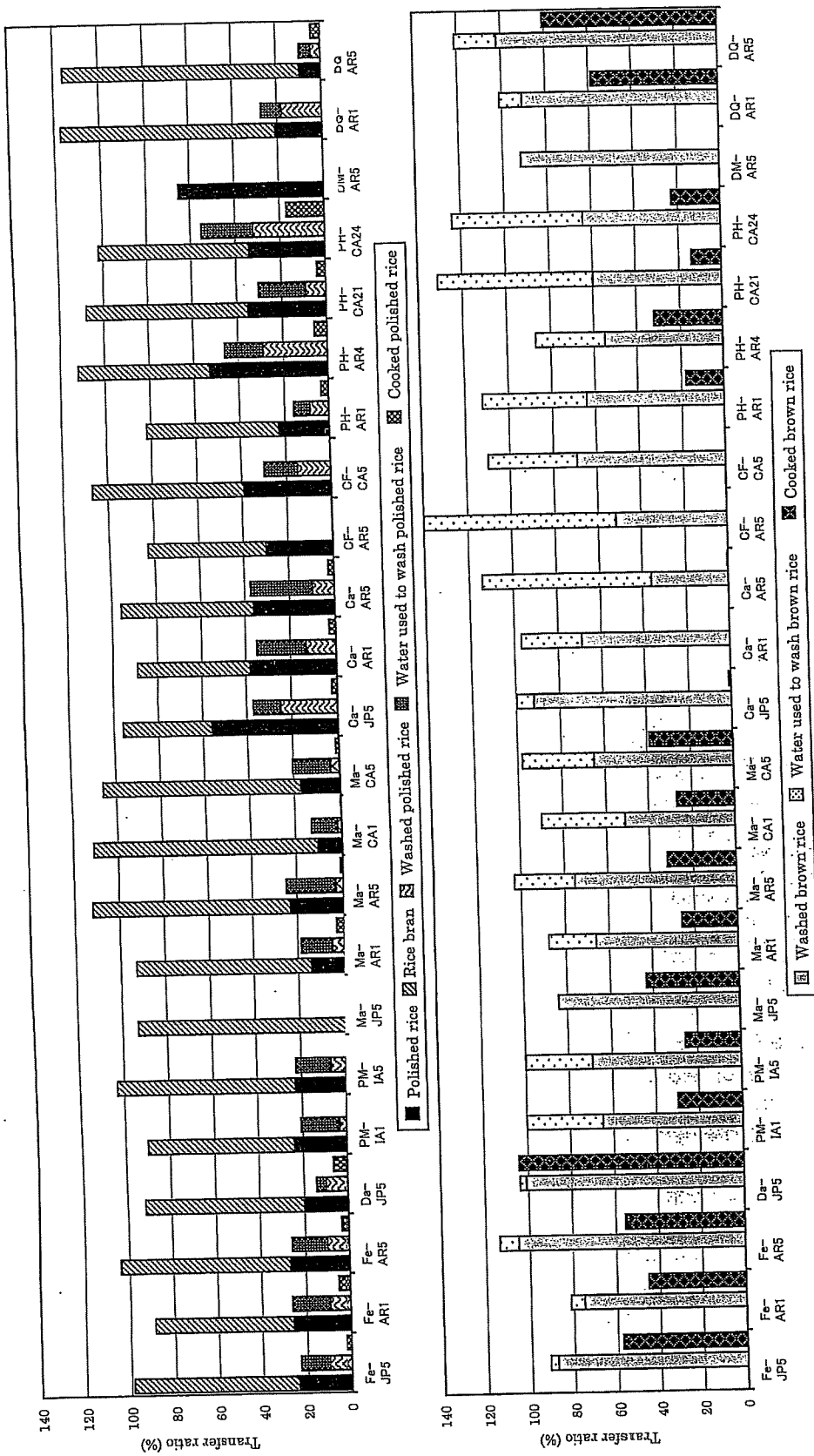


Fig. 1. Transfer ratios of pesticide residues for rice product samples
 Transfer ratio: %, total pesticide residue amount in product/that in brown rice.
 Fe: fenitrothion; Da: diazinon; PM: parathion-methyl; Ma: malathion; Ca: carbaryl; CF: carbofuran (+3-OH-CF); PH: phosphamidon (total); DM: dimethoate; 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, CA and CA2), and application rate as relative ratio of the GAP maximum application rate (1X, 4X, 5X).

とになる2枚の薄皮(種皮と果皮)と糊粉層(および胚)に覆われているという構造が影響していると考えられる。水溶解性が比較的高いカルバリル, CFおよびホスファミドンは水への移行率が約50%以上であった。ただし, かなり水溶解性の高いジクワットは10~19%しか水に移行しなかった。この結果は, ジクワットは四級アンモニウムであり, 負電荷を持つ物質に強く吸着されるので, このことが原因の1つと思われる。

白米の炊飯工程では, 玄米中残留量の炊飯白米への移行率はすべての薬剤で低い値を示し, いずれも6%以下であった。一方, 玄米の炊飯工程では, 加熱条件下での加水分解の影響をカルバリル, CFおよびジメトエートは受けたと推測された。CFおよびジメトエートの結果は定量限界未満であった。その他の薬剤では, 炊飯玄米への移行率は26~104%であった。上野ら⁴⁾は, 炊飯白米には玄米中残留量の8%が残留していたと報告している。佐藤ら⁷⁾

は, フェノブカルブでは炊飯玄米には玄米中残留量の27%が, 炊飯白米には白米中残留量の35%が残存し, フルトラニルでは炊飯玄米に69%, 炊飯白米に45%が残存していたと報告している。このように移行率は薬剤間で大きく異なることが示唆された。

処理量(1, 4, 5倍)が異なり, 玄米中の残留量が違った場合でも各調理加工品への移行率に, 大きな差は認められなかった。

5. Preにおける加工係数

本報告において加工係数(Processing factor; 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(玄米)中の残留濃度(mg/kg)で除して求めたものである。これは, 国連食糧農業機関(FAO)のマニュアル¹⁴⁾やFAO/世界保健機構(WHO)合同残留農薬専門会議(JMPR)による農薬の評価報告¹⁵⁾で用いられているPf, 国際純正・応用化学連合(IUPAC)の報

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

Pesticide	fts ^{a)}	ar ^{b)}	Pre/Post ^{c)}	Concentration (mg/kg)				Pf				
				Rice grain	Brown rice	Brown rice	Polished rice	Rice bran	Washed brown rice	Washed polished rice	Cooked brown rice	Cooked polished rice
Fenitrothion	JP	5×	Pre	—	C.988	1.00	0.27	6.96	0.78	0.11	0.23	0.017
	AR	1×	Pre	0.494	C.137	1.00	0.29	6.74	0.66	0.094	0.073	0.029
	AR	5×	Pre	0.822	C.296	1.00	0.30	7.43	0.93	0.10	0.022	0.020
Diazinon	JP	5×	Pre	—	C.365	1.00	0.23	6.47	0.91	0.10	0.42	0.053
	AR	1×	Pre	1.07	C.135	1.00	0.27	7.04	0.58	0.038	0.12	<0.022
Parathion-methyl	AR	5×	Pre	1.55	C.241	1.00	0.26	7.76	0.61	0.066	0.10	<0.012
	AR	5×	Pre	—	C.029	1.00	<0.17	8.52	0.76	<0.17	0.17	<0.10
Malathion	AR	1×	Pre	—	C.502	1.00	0.15	6.95	0.59	0.043	0.10	0.0078
	AR	5×	Pre	—	C.34	1.00	0.26	9.23	0.68	0.029	0.13	0.0048
	CA	1×	Pre	—	C.253	1.00	0.12	8.50	0.46	0.020	0.10	<0.020
	CA	5×	Pre	—	1.21	1.00	0.19	9.34	0.59	0.030	0.15	0.0058
Carbaryl	JP	5×	Pre	—	4.11	1.00	0.45	5.50	0.83	0.25	0.0046	0.010
	AR	1×	Pre	8.48	1.36	1.00	0.43	5.26	0.62	0.13	<0.0022	0.013
	AR	5×	Pre	75.2	4.70	1.00	0.40	6.38	0.33	0.095	0.0017	0.010
Carbofuran ^{d)}	AR	5×	Pre	—	0.03	1.00	0.33	4.67	0.47	<0.33	<0.20	<0.20
	CA	5×	Pre	—	0.16	1.00	0.44	6.88	0.56	0.19	<0.038	<0.038
Phosphamidon ^{e)}	AR	1×	Pre	2.16	0.105	1.00	0.29	4.00	0.60	0.097	0.076	0.019
	AR	4×	Pre	5.83	0.453	1.00	0.66	3.09	0.49	0.33	0.13	0.059
	CA2	1×	Pre	2.30	0.212	1.00	0.39	6.46	0.50	0.086	0.052	0.019
	CA2	4×	Pre	58.8	3.68	1.00	0.38	6.55	0.54	0.30	0.23	0.083
Dimethoate	AR	5×	Pre	0.093	0.011	1.00	0.73	<1.82	0.82	<0.45	<0.27	<0.27
Diquat	AR	1×	Pre	2.67	0.17	1.00	0.24	9.29	0.82	0.18	0.24	<0.12
	AR	5×	Pre	26.0	1.37	1.00	0.11	9.27	0.93	0.044	0.33	0.022
Permethrin ^{f)}	JP	3×	Post	57.7	2.15	1.00	0.12	7.30	0.75	0.028	0.23	0.019
Chlorpyrifos-methyl	JP	3×	Post	23.2	3.63	1.00	0.13	6.25	0.80	0.030	0.31	0.055
Fenitrothion	JP	3×	Post	26.6	1.64	1.00	0.10	6.71	0.65	0.030	0.21	0.012
Carbaryl	JP	3×	Post	1.86	0.26	1.00	0.15	6.54	0.42	0.077	<0.038	<0.038

Pf: residue concentration in product (mg/kg)/residue concentration in brown rice (mg/kg)

^{a)} Field trial test site

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

^{c)} Pre: pre-harvest/Post: post-harvest

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

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

^{f)} cis+trans

告¹⁶⁾では Concentration Ratio, アメリカの環境保護庁 (EPA) のガイドライン¹⁷⁾では Concentration Level, 欧州委員会のガイドライン¹⁸⁾では Transfer Factor と呼ばれているものと同義である。一方, 意見具申¹⁹⁾での加工調理係数は, 原材料中の農薬残留濃度を加工調理の前後の比で求めたものである。ただし, 調理加工後の濃度は, 原材料中の濃度に換算したものであるため, 本報告で採用している Pf には相当しない。

Pf の結果を Table 3 に示す。白米の Pf は, 0.11~0.73 であった。炊飯玄米および炊飯白米の Pf は, 0.0017~0.42 および 0.0048~0.083 であった。これらの数値は, 移行率と同様に薬剤間の差が大きかった。浸透移行性農薬では, 白米の加工係数は約 0.3 以上であり, 非浸透性農薬との差が認められた。処理量での各調理加工品の加工係数の違いは, 移行率と同様に大きな差はなかった。

6. Post における移行率および Pf

ペルメトリン, クロロピリホスメチル, フェニトロチオンおよびカルバリルの 4 剤について, Post を調製した。Pre と同様に加工調理における移行率と Pf を調査した。白米への移行率は 9.2~14% であり, Pf は 0.10~0.15 と 4 剤の値に大きな差は認められなかった。

フェニトロチオンとカルバリルの 2 剤について, Post と Pre の値を比較したところ, 両試料の間で白米への移行率と Pf に差が認められた。すなわち, フェニトロチオンにおいては, 白米への移行率は Post 9.2%, Pre 20~27%, 加工係数は Post 0.10, Pre 0.27~0.30 であった。カルバリルでは, 白米への移行率は Post 14%, Pre 36~56%, 加工係数は Post 0.15, Pre 0.40~0.45 であった。一方, 炊飯白米および炊飯玄米への移行率および加工係数については, Post と Pre の間で大きな差は認められなかった。

7. 農薬の物理化学的性状と移行率の関係

各加工・調理工程において, 移行率と加水分解性, 水溶性, 蒸気圧などの物理化学的性状との関係について検討を実施したが, 一要因との明確な相関は認められなかった。ただし, 炊飯工程での移行率と加水分解性 (半減期) との関係に関しては, 有意ではなかったものの, 相関関係が認められた (Fig. 2)。佐藤ら²⁰⁾は, 先に述べた 4 種の薬剤を比較して, 脱穀, 精米工程では $\log P_{ow}$ 値が大きい農薬ほどもみ殻への残留率が高く, $\log P_{ow}$ が低い農薬ほど米粒内部への移行率が高い傾向が明らかであると報告した。本報告においては, カルバリル, CF, ホスファミドンおよびジメトエートで同様の結果を得た。ジクワットは $\log P_{ow}$ 値が小さいながらも白米への移行率は低かったことから, 農薬の $\log P_{ow}$ 値の大小よりも浸透移行性を有するか否かに関与していると示唆される。浸透移行性は特徴的な物性を有するものを除外すると, $\log P_{ow}$ と浸透移行性の間に傾向が見られる。このことから, 農薬残留量の白

*3 "残留農薬基準値設定における暴露評価の精密化に関する意見具申" 平成 10 年 8 月 7 日, 食調第 57 号 (1999)

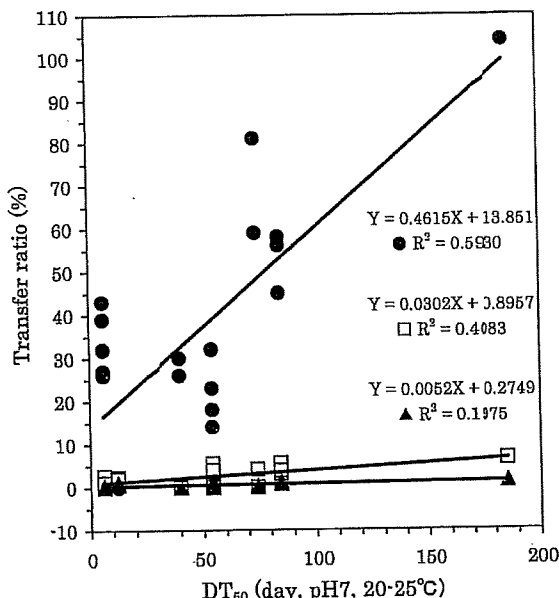


Fig. 2. Relation between the transfer ratios for cooked rice (against brown rice or polished rice) and hydrolysis DT50 (pH 7) of pesticides

DT50 (days): malathion 6; carbaryl 12; parathion-methyl 40; phosphamidon 54; diquat 74; fenitrothion 84.3; diazinon 185.

●: Brown rice→Cooked brown rice; □: Brown rice→Cooked polished rice; ▲: Polished rice→Cooked polished rice.

Transfer ratio: see the legend of Fig. 1.

米への移行率は, $\log P_{ow}$ の小さい農薬のほうが高い傾向があることも示唆される。農薬の物理化学的性状と調理工程での移行率の関係を把握するには, より多くの農薬で検討する必要があると考えられる。

まとめ

米試料の精米工程において, 薬剤間における移行率の差は大きかった。精米工程における各加工試料の生成重量や農薬の物理化学的性状だけで農薬の移行率を判断することは難しく, 炊飯工程においても同様の結果であった。移行率を得るには個々の薬剤で試験することが必要であると考えられた。

Pf は, 加工の国際貿易を円滑に進める上で重要であり, また簡便に算定できるが, 暴露量評価への利用という観点からは, 移行率とは異なって, 原料と加工品の重量差が無視できないレベルのものについては, 未加工農産物としての重量で表現されている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, Pf に当該加工品の生成率 (重量比, %) をかけることにより移行率 (%) を算出することができることから, Pf とともに加工品生成率が示されるか, もしくは, JMPR が国際推定一日摂取量 (IEDI) の算定に使用している食品摂取量表^{19), 20)}のように, 主な加工品について, 加工品としての摂取量も表示

された詳細版が今後作成されるならば、Pfは暴露量を計算する際にも有効である。

米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、農薬が食品に移行する量を把握し安全性を認識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) Nagayama, T. Behavior of residual organophosphorus pesticides in foodstuffs during leaching or cooking. *J. Agric. Food Chem.*, **44**, 2388-2398 (1996).
- 2) Yoshikawa, N., Sugibayashi, S., Kataoka, J., Kawaguchi, Y., Fujimoto, Y., Nakanishi, H., Nishida, M., Mishima, E., Moriyama, K., Semma, M., Ito, Y. Rinsing and cooking processes markedly change the contents of twelve kinds of agrichemicals, including fenitrothion, added in a model system to green peppers, grapes, or spinach. *Nihon Shokuhin Kagaku Gakkaishi (Jpn. J. Food Chem.)*, **3**, 57-63 (1996).
- 3) Yoshikawa, N., Kaihara, A., Nakanishi, H., Nishida, M., Mishima, E., Moriyama, K., Semma, M., Ito, Y. Effect of cooking on pesticide residues including captan in domestic crops I. *Nihon Shokuhin Kagaku Gakkaishi (Jpn. J. Food Chem.)*, **5**, 14-18 (1998).
- 4) Ueno, E., Oshima, H., Saito, I., Matsumoto, E., Ashimoto, K., Ando, Y., Souchi, K., Kato, Y., Kareda, K., Yoshimura, Y., Nakazawa, H. Behavior of pesticide residues in fresh vegetables and fruits during cooking processes. *Shokuhin Eisei Kenkyu (Food Sanitation Research)*, **54**(5), 39-45 (2004).
- 5) Nakamura, Y., Sekiguchi, Y., Hasegawa, S., Tsumura, Y., Tonogai, Y., Ito, Y. Reduction in postharvest-applied dichlorvos, chlorpyrifos-methyl, malathion, fenitrothion, and bromide in rice during storage and cooking processes. *J. Agric. Food Chem.*, **41**, 1910-1915 (1993).
- 6) Desmarchelier, J. M., Goldring, M., Horgan, R. Predicted and observed residues of bioresmethrin, carbaryl, fenitrothion, *d*-fenothrin, methacrifos and pirimiphos-methyl on rice and barley after storage, and losses of these insecticides during processing. *Nihon Nouyaku Gakkaishi (J. Pesticide Sci.)*, **5**, 339-545 (1980).
- 7) Satoh, M., Sakaguchi, M., Kabata, M., Sakaguchi, Y., Tanizawa, H., Miura, Y., Sasano, R., Nakanishi, Y. Effects of rice cleaning and cooking process on the residues of flutolanil, fenobucarb, silafluofen and buprofezin in rice. *Shokuhin Eiseigaku Zasshi (J. Food Hyg. Soc. Japan)*, **44**, 13-18 (2003).
- 8) Ueno, E., Kabashima, Y., Oshima, H., Matsumoto, H. Genmai chu zarryu nouyaku no seimai oyobi chori ni yoru genshou no kentou. *Aichiken Eisei Kenkyusyo Nenpo*, **34**, 77 (2006).
- 9) 「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. 220-222 (カルボスルファン), p. 418-420 (ジメトエート).
- 10) 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).
- 11) Tsuchihashi, H., Tatsuno, M., Otsuki, K. Simultaneous determination of paraquat and diquat utilizing those oxidation products by high performance liquid chromatography. *Eisei Kagaku (Pharmaceutical Society of Japan)*, **34**, 31-35 (1988).
- 12) Tsunoda N. Selective extraction of paraquat using Sep-Pak C18 cartridge. *Eisei Kagaku (Pharmaceutical Society of Japan)*, **29**, 206-211 (1983).
- 13) Chichila, T. M. P., Gilvydis, D. M. Determination of paraquat and diquat in low-moisture food crops using silica column cleanup and liquid chromatography with UV detection. *J. AOAC Int.*, **76**, 1323-1328 (1993).
- 14) FAO Manual "Submission and Evaluation of Pesticide Residues Data for the Estimation of Maximum Residue Levels in Food and Feed", edition 1997; p. 34, edition 2002; p. 43-45.
- 15) FAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide Residues in Food: Report of the 2003 Joint FAO/WHO Meeting of Experts (JMPPR Report), Abbreviations, p. xvi, p. 8-9, p. 64, p. 86 (2003).
- 16) Holland, P. T., Hamilton, D., Ohlin, B., Skidmore, M. W. IUPAC reports on pesticides (31): Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products. *Pure & Appl. Chem.*, **66**, 340-348 (1994).
- 17) EPA Residue Chemistry Test Guidelines: OPPTS 860.1520, Processed Food/Feed (1996).
- 18) European Commission Guideline 1607/VI/97 rev.2, Appendix E Doc. 035/VI/95 rev.5.
- 19) FAO Manual "Submission and Evaluation of Pesticide Residues Data for the Estimation of Maximum Residue Levels in Food and Feed", edition 2002; p. 186 (2002).
- 20) FAO Plant Production and Protection Paper, Pesticide Residues in Food 2006: FAO Plant Production and Protection Paper 187, Annex 3, p. 289-318 (2006).

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)、ジメトンチオル(POS)、ジメトンチオンスルホキシド(POSSO)およびジメトンチオルスルホン(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 ^{a1}	Test		Formulation	GAP	Application amount (kg ai ^d /ha)	App. No. ^d	PHI ^e (days)
			ar ^b	ai ^c					
Disulfoton	Wakwirth	ND	Control	5×	Di-Syston 8 (Bayer CropScience, 85%EC)	USA	0 3.73	0 1	— 30
	Alsens	ND2	Control	5×		USA	0 3.73	0 1	— 30
Fenitrothion	Granite wheat	ND	Control	1×	Sumithion EC (Sumitomo chemical, 50%EC)	Japan	0.80	0	—
			5×	4.0			1	7	
Palathion-methyl	Granite wheat	ND	Control	1×	Methyl 4EC (Cheminova, 4EC, 4 lb/gal, 43.3%)	USA	0.84	0	—
			5×	4.2			2	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×	Dimecron 50 SCW (Shukuroglou/Premier Chemical Co., Cyprus, ai 50%WSC)	*	0 0.41	0 1	— 10
	H45	NSW2	Control	5×			0 0.41	0 1	— 10
Dimethoate	Granite wheat	ND	Control	1×	Dimate 4E (Cheminova, 4EC, 43.5%, 4 lb/gal)	USA	0.42	0	—
			5×	2.1			2	7	
Mancozeb	Aethur Company Knudsen	ND	Control	1×	Dithane DF75% (Rohm & Haas, 75%)	USA	0 1.51-1.60	0 3	— 26
	5×	7.92-8.04	3	26					
	Ernie	MO	Control	1×	Dithane DF (Dow AgroSciences, 75%)	USA	0 1.55-1.61	0 3	— 27
			5×	7.92-8.00			3	27	
Diquat	Granite wheat	ND	Control	1×	Reglone (Syngenta, 37.3%, 2 lb ai cation/gal)	Australia	0 0.61	0 1	— 7
5×	3.0	1	7						

^{a1} 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 (JMPR/FAO, 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。市販の農薬製剤を用い、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 _{aw} ^{e)}	s ^{g)}	
			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	—	—	—
	NW2	5×	0.462	2.4	0.9	75	13	1.4	36	1.8	1.7	—	—	—
Dimethoate	ND	1×	0.308	6.8	1.4	59	12	3.7	62	5.5	5.5	—	0.704	Y
	ND	5×	2.23	9.4	2.1	56	9.1	4.6	55	7.2	7.2	—	—	—
Mancozeb ^{j)}	ND	1×	0.18	16	1.8	71	8.2	16	105	19	14	—	0.26	N
	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	—	—	—
Diquat	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 GAP 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ルピロ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区に分けて、玄麦に散布した。散布製剤型は、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ルピロ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、レルダグ (クロルピロホスメチル) 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テナボン水和剤を、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、クロルピロホスメチル 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 (倉叉式小型噴霧器) 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°C 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 ^{f)}	0	1.51	9.5	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

^{f)} *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 (窒素リソ検出器, 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, クロルピリホスメチル, 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, キャリヤーガス (He) 流量 0.9 ~ 0.4 mL/min, 注入方式パルス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碎された胚乳粗粒 (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. ミドリリング工程では3区分のミドリリング粉 (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, 粉碎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⁹⁾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

農薬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⁹⁾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¹²⁾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.

¹²⁾ 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).

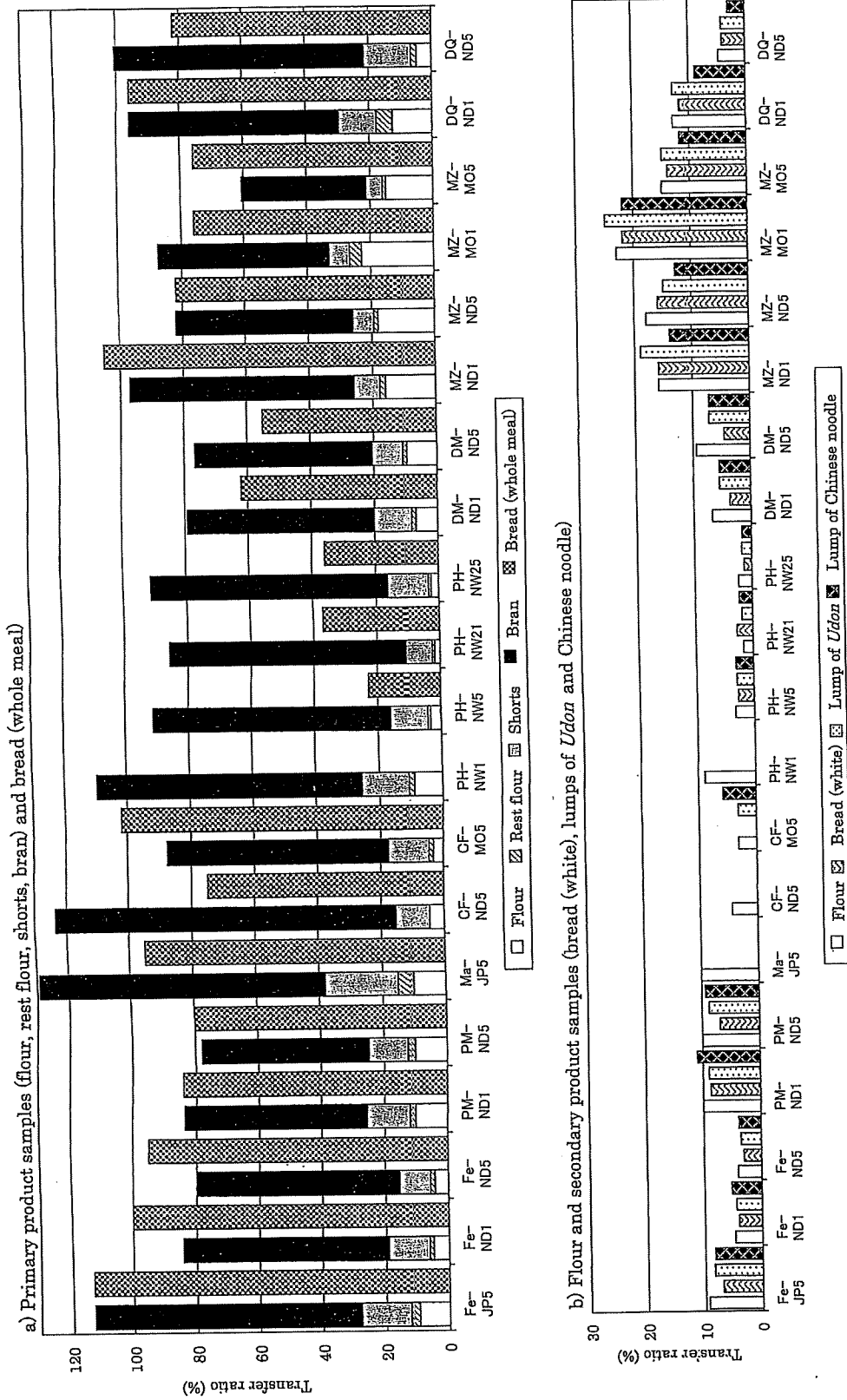


Fig. 1. Transfer ratio (%) of pesticide residues for wheat product samples (pre-harvest)

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際には水による浸漬が必要⁹⁾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²⁾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¹⁰⁾ 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。JMPR 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

¹³⁾ IPCS INCHEM, Data Sheet on Pesticides No. 74.

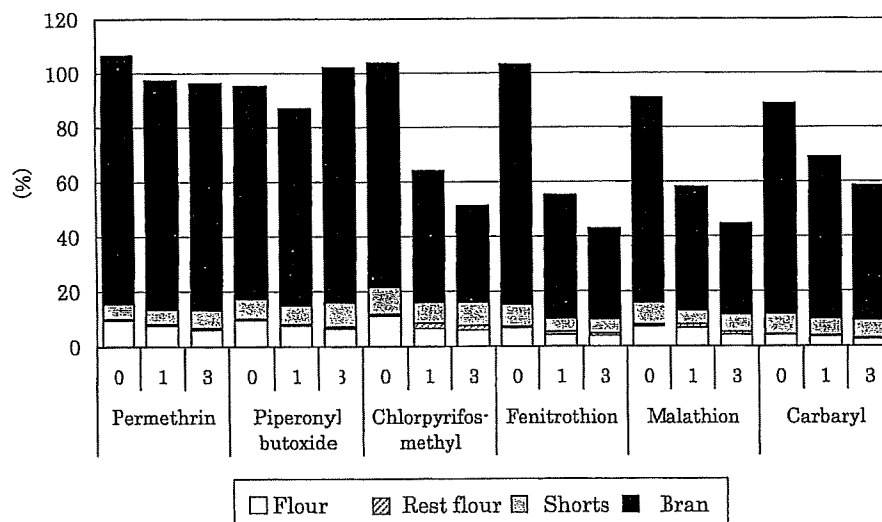


Fig. 2. Corrected transfer ratio (%) of pesticide residues for wheat primary product samples (post-harvest)

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

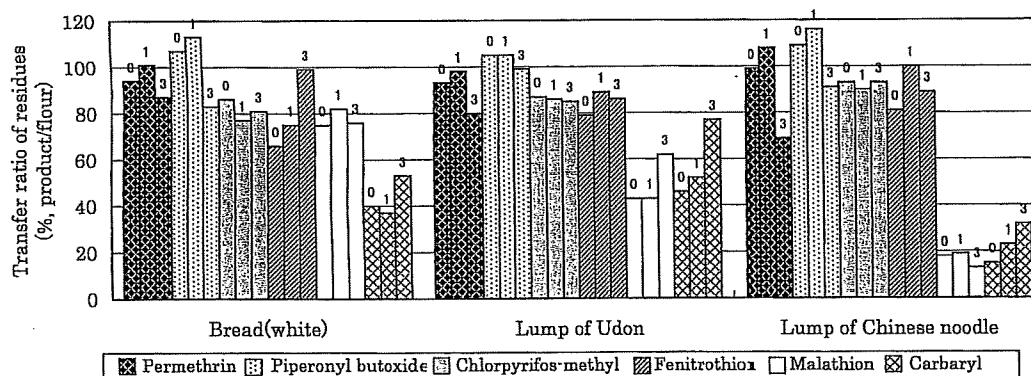


Fig. 3. Transfer ratio (%) of pesticide residues for wheat secondary product samples (post-harvest)

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
	ND	5×	0.084	1.00	0.18	0.63	3.82	4.21	<0.060	0.61	<0.060	<0.060
Carbofuran ^{f)}	JP	5×	0.13	1.00	0.077	<0.069	5.62	0.77	<0.069	0.48	<0.069	<0.069
	ND	5×	0.18	1.00	0.085	0.25	4.66	3.31	<0.050	0.97	0.11	0.11
Phosphamidon ^{g)}	MO	5×	0.18	1.00	0.16	0.16	5.16	1.47	<0.16	<0.16	<0.16	<0.16
	NW	1×	0.019	1.00	0.057	0.075	4.43	1.09	0.028	0.15	0.028	0.038
	NW	5×	0.112	1.00	0.030	0.081	3.76	1.08	0.030	0.24	0.022	0.030
	NW2	1×	0.135	1.00	0.041	0.089	3.85	1.49	0.015	0.23	0.022	0.022
Dimethoate	NW2	5×	0.462	1.00	0.12	0.15	3.22	1.24	0.039	0.35	0.065	0.038
	ND	1×	0.308	1.00	0.17	0.22	3.03	0.97	0.049	0.40	0.086	0.090
Mancozeb ^{h)}	ND	5×	2.23	1.00	0.17	0.22	3.03	0.97	0.049	0.40	0.086	0.090
	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
Diquat	MO	5×	1.98	1.00	0.26	0.19	1.59	0.71	0.14	0.47	0.17	0.15
	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 GAF 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、ホスファミドも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

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	Shor.s.	Bread (white)	Bread (whole meal)	Udon ^{b)}	Chinese noodle ^{c)}
Permethrin ^{d)}	0	1.51	1.00	0.16	0.12	3.46	0.6E	0.094	0.59	0.10	0.12
	1	1.45	1.00	0.14	0.11	3.47	0.6E	0.085	0.60	0.09	0.10
	3	1.47	1.00	0.11	0.14	3.29	0.8E	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	0.9E	0.10	0.64	0.10	0.12
	3	2.43	1.00	0.11	0.15	3.28	1.1E	0.056	0.60	0.073	0.071
Chlorpyrifos-methyl	0	2.73	1.00	0.19	0.20	3.07	1.1C	0.10	0.62	0.11	0.13
	1	1.60	1.00	0.20	0.50	3.28	2.1E	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	0.0E9
	3	2.20	1.00	0.16	0.32	3.06	1.72	0.093	0.69	0.089	0.1C
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	0.0C77
	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スセル社(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. 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).
- 2) 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).
- 3) 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).
- 4) CX/PR 01/9-Add.2, the 33th Session of Codex Committee on Pesticide Residues (2001).
- 5) 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).
- 6) 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).
- 7) 「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.
- 8) 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).
- 9) Kobayashi, H., Matano, O., Goto, S. An improved method for residue analysis of ethylenethiourea in vegetables by high-performance liquid chromatography. *Nihon Nouyaku Gakkaishi (J. Pesticide Sci.)*, 11, 81-84 (1986).
- 10) 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).
- 11) Yoshii, K., Tsumura, Y., Ishimitsu, S., Yasuhide, T., Nakamura, K. Degradation of malathion and phenthoate by glutathione reductase in wheat germ. *J. Agric. Food Chem.*, 48, 2502-2505 (2000).
- 12) Tomlin, C. D. S. ed. "The Pesticide Manual", 13th Ed., Hampshire, Stationary Office, 2003 (ISBN 978-1901396133).
- 13) Goto, S., Kato, S. *Zanryu Nouyaku Bunsekihou (Analytical Methods of Pesticide Residue)*, 1980, p. 172-174.
- 14) FAO: Plant Production and Protection Paper, Pesticide residues in Food—1993, Evaluations, "Mancozeb", Table 44 (p. 623-630), Table 75 (p. 660).