

## 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 KATO

Residue 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<sup>1)</sup>として米試料、第2報<sup>2)</sup>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<sup>3)</sup>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 (PSSO<sub>2</sub>)、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 (POSSO<sub>2</sub>)、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 (CLSO<sub>2</sub>)、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 <sup>a1</sup>	Test	Formulation	GAP	Application amount (kg ai <sup>c1</sup> /ha)	App. No <sup>d1</sup>	PHI <sup>e</sup> (days)
			ar <sup>b1</sup>					
Esfenvalerate	Asgrow 4403 BR	AR2	Control 5×	Asana XL 0.63EC (Dupont, 8.4%)	USA	0	0	—
	Pioneer 93B87	IA	Control 5×			1.4	4	20
Disulfoton	Pioneer 93B68	IA	Control 5×	Di-Syston 8 (Bayer, 8%)	USA	0	0	—
Fenitrothion	Pioneer 93B87	IA	Control 1×	Sumithion EC (Sumitomo Chemical, 50%EC)	Japan	0.54	3	21
			5×			2.70	3	21
Procymidone	Tachinagaha	JP	Control 5×	Sumilex WP (Sumitomo Chemical, 50%WP)	Japan	0	C	—
Parathion-methyl	Pioneer 93B87	IA	Control 1×	Methyl 4EC Cheminova, 4EC, 4 lb/gal, 43.8%)	USA	1.1	2	20
			5×			5.6	2	20
Carbaryl	Pioneer 93B82	IA	Control 5×	Sevin 4F (Bayer C. S., 43.0%, 4 lb/gal)	USA	0	C	—
Clethodim	Asgrow 4403 BR	AR	Control 1×	Select 2EC (Valent USA Crop, 26.4%)	USA	0	C	—
			5×			0.28	1	59
	Pioneer 93B87	IA	Control 1×	0.28	1	62		
	Pioneer 93B82	IA2	Control 5×		USA	1.40	1	62
					USA	0	0	—
					USA	0.9	2	60
Carbofuran	Asgrow 4403 BR	AR	Control 5×	Furadan 4F (FMC Co., 4%)	USA	0	0	—
	Pioneer 93B87	IA	Control 5×			1.4	2	20
Phosphamidon	Pioneer 93B86	IA	Control 5×	Dimecron 50 SCW (Shukuroglou/PREMIER CHEMICAL Co., Cyprus, ai 50%WSC)	*	0	0	—
	Pioneer 93B68 (Indica)	IA2	Control 5×		*	4.96-5.09	4	6
						0	0	—
						4.88-5.03	4	6
Oxadixyl	Tachinagaha	JP	Control 5×	Sandofan C (Syngenta, 10%, copper 40%)	USA	0	0	—
						8.0	4	14
Dimethoate	Pioneer 93B87	IA	Control 5×	Dimethoate 4EC (Herena, 4 lb/gal)	USA	0	0	—
						2.8	2	21
Glyphosate	Pioneer 92B01 (Roundup ready)	IA2	Control 5×	Roundup PRO (Monsanto Co., 41%, 4.0 lb/gal)	USA	0	0	—
						2.46	2	16
Paraquat	Pioneer 93B87	IA	Control 5×	Gramoxone Max (Syngenta, 42.8%)	USA	0	0	—
	Pioneer 93M80	IA2	Control 5×			1.4	1	15
Diquat	Pioneer 93B87	IA	Control 5×	Reglone (Syngenta, 37.3%, 2 lb ai cation/gal)	USA	0	0	—
	Pioneer 93M80	IA2	Control 5×			2.8	1	7
						0	0	—
						2.8	1	7

<sup>a1</sup> 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)

<sup>b1</sup> ar: application rate <sup>c1</sup> ai: active ingredient <sup>d1</sup> Application number <sup>e1</sup> 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 <sup>a)</sup>	ar <sup>b)</sup>	Concentration (mg/kg)		Transfer ratio of residues (%)				log $P_{ow}$ <sup>c)</sup>	s <sup>d)</sup>
			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 <sup>d)</sup>	IA	5×	0.027	51	<25	<16	<17	—	3.95	Y
	Fenitrothion	IA	1×	0.018	126	<182	<64	<59	—	3.43
Procymidone	IA	5×	0.244	90	92	48	63	28		
	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 <sup>e)</sup>	AR	1×	0.183	82	53	17	18	—	1.6 <sup>g)</sup>
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		
Carbofuran <sup>h)</sup>	IA2	5×	0.044	119	89	26	34	<23		
	AR	5×	0.099	62	<64	<20	29	<23	1.52	Y
	IA	5×	0.182	86	37	15	11	<11		
	Phosphamidon <sup>h)</sup>	IA	5×	0.084	19	<16	13	12	—	0.79
	IA	5×	0.064	11	<22	<9.7	<12	—		
	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 <sup>h)</sup>	AR	1×	72	62	47	12	6.8	3.9	<-3.2
Paraquat		IA	5×	0.050	72	65	87	29	21	-4.5
	IA2	5×	0.094	66	50	43	33	—		
Diquat	IA	5×	0.045	88	89	53	23	—	-4.60	N
	IA2	5×	0.077	72	61	48	25	—		

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

<sup>a)</sup> Field trial test site. <sup>b)</sup> Application rate as relative ratio of the GAP maximum rate.

<sup>c)</sup> The data were taken from the Pesticide Manual, 13th edition

<sup>d)</sup> Y: systemic pesticide N: nonsystemic pesticide NY: slightly systemic pesticide.

<sup>e)</sup> The data were taken from EXTOTOXNET. <sup>h)</sup> PSSO<sub>2</sub>+POSO<sub>2</sub> <sup>g)</sup> CLSO<sub>2</sub> <sup>h)</sup> Carbofuran+3-OH-carbofuran

<sup>i)</sup> Phosphamidon (cis+trans)+N-desethyl phosphamidon (cis) <sup>j)</sup> 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Mili-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%), PSSO<sub>2</sub>(純度95.0%), POS(純度90.0%), POSSO(純度83.0%)およびPOSSO<sub>2</sub>(99.0%)はDr. Ehrenstorfer社製, ジクワットはAccuStandard社製, ホスファミドンはN-DEP, CF, 3-keto-CF, 3-OH-CF, CL, CLSO<sub>2</sub>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)

C<sub>18</sub>ミニカラム: Varian社製Bond Elut C<sub>18</sub>(1g)をあらかじめアセトニトリル5mLおよび水5mL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, ベットボリューム2mLを20%酢酸溶液20mL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, ベットボリューム2mLを水10mL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  $\mu\text{m}$ ), 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  $\mu\text{m}$ ), 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<sup>1)</sup>と同じ.

(4) ジスルホトン: 第 2 報<sup>2)</sup>と同じ.

### 6.2 GC/MS

プロシミドン, オキサジキシル: 第 1 報<sup>1)</sup>と同じ.

### 6.3 HPLC

(1) クレトジム (CLSO<sub>2</sub>): カラム (財) 化学物質評価研究機構製 L-column (5  $\mu\text{m}$ , 内径 4.6 mm, 長さ 250 mm), 溶離液 メタノール-水-リン酸 (600:40C: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 MGC<sub>18</sub> (5  $\mu\text{m}$ , 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 254 nm, 蛍光 315 nm (FLD).

(3) パラコート, ジクワット: 第 1 報<sup>1)</sup>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, 破碎蒸豆過程を実施し, 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<sup>3)</sup>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」の分析方法<sup>1)</sup>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, C<sub>18</sub> 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  $\mu\text{L}$  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 CLSO<sub>2</sub> 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  $\mu\text{L}$  を HPLC に注入し定量した.

### 8.5 ジスルホトン (PSSO<sub>2</sub>, POSO<sub>2</sub>)

第 2 報<sup>2)</sup>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<sup>1)</sup>と同じ.

### 8.7 パラコート, ジクワット

第 1 報<sup>1)</sup>のジクワットの方法でパラコートも同時定量した.

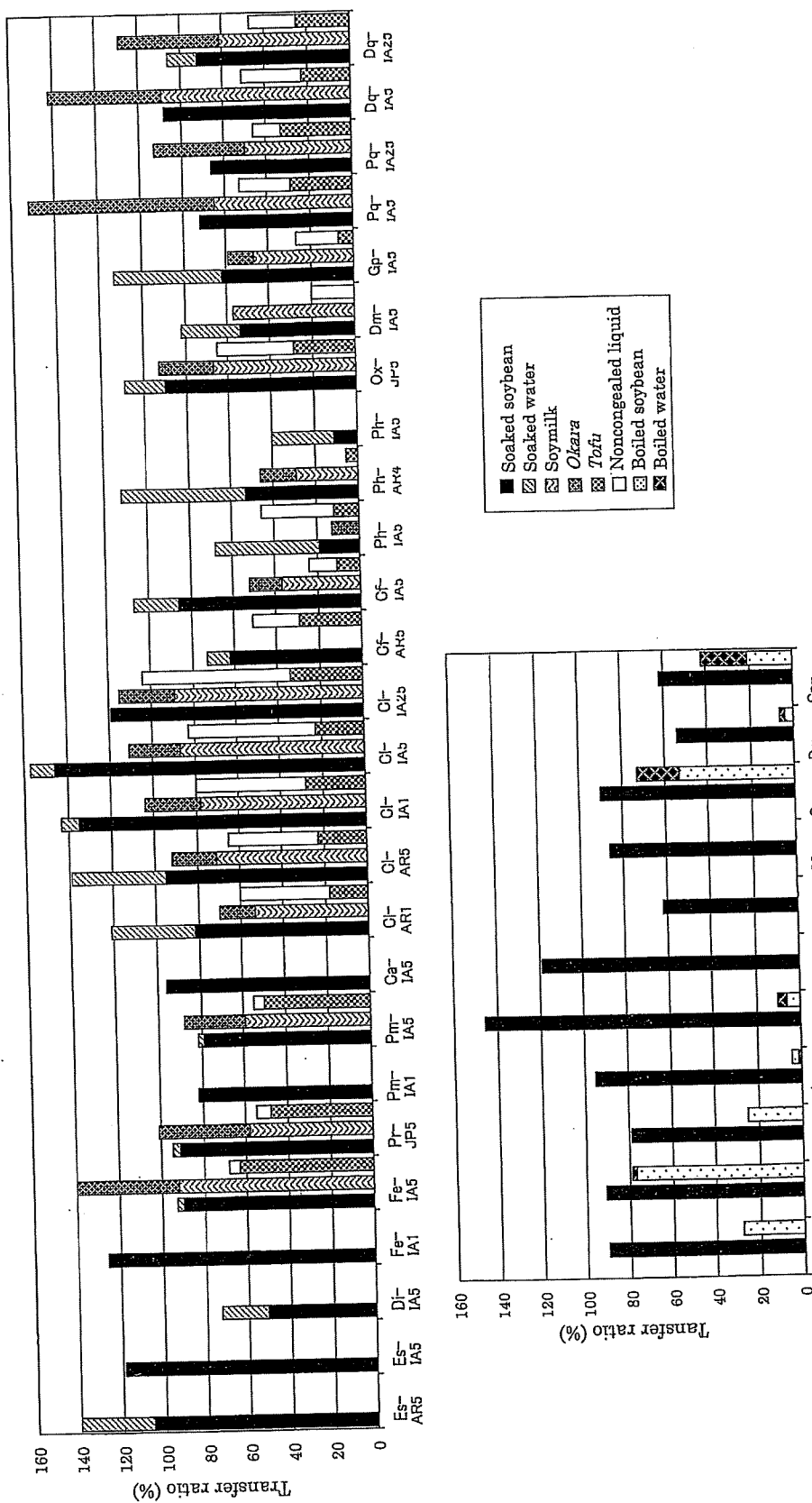


Fig. 1. Transfer ratio (%) of pesticide residues for soybean product samples  
 Transfer ratio: as shown in the footnote of Table 2  
 Es: esfenvalerate; Di: disulfoton; Fe: fenitrothion; Pr: procymidone; Pm: parathion-methyl; Ca: carbaryl; Cl: clethodim; Cf: carbofuran; Ph: phosphamidon; Ox: oxadixyl;  
 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<sup>4)</sup>。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 <sup>a)</sup>	ar <sup>b)</sup>	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 <sup>c)</sup>	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 <sup>d)</sup>	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
	IA2	5×	0.044	1.00	0.52	0.14	0.11	0.14	<0.11
Carbofuran <sup>e)</sup>	AR	5×	0.099	1.00	0.26	<0.091	<0.091	0.11	<0.091
	IA	5×	0.182	1.00	0.40	0.038	0.033	0.049	<0.049
Phosphamidon <sup>f)</sup>	IA	5×	0.084	1.00	0.083	<0.024	0.060	0.048	—
	IA	5×	0.064	1.00	0.047	<0.031	<0.047	<0.047	—
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 <sup>g)</sup>	AR	1×	72	1.00	0.26	0.056	0.069	0.026	0.083
	IA	5×	0.050	1.00	0.29	0.074	0.21	0.14	—
Paraquat	IA2	5×	0.094	1.00	0.32	0.10	0.42	0.12	—
	IA	5×	0.045	1.00	0.31	0.091	0.23	0.10	—
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)

<sup>a)</sup> Field trial test site <sup>b)</sup> Application rate as relative ratio of the GAP maximum rate

<sup>c)</sup> PSSO<sub>2</sub>+POSO<sub>2</sub> <sup>d)</sup> CLSO<sub>2</sub> <sup>e)</sup> Carbofuran+3-OH-carbofuran

<sup>f)</sup> Phosphamidon (cis+trans)+N-desethyl phosphamidon (cis) <sup>g)</sup> 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、破砕蒸煮後、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<sup>1)</sup>。

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 Fig. 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<sup>5), 6)</sup>。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。

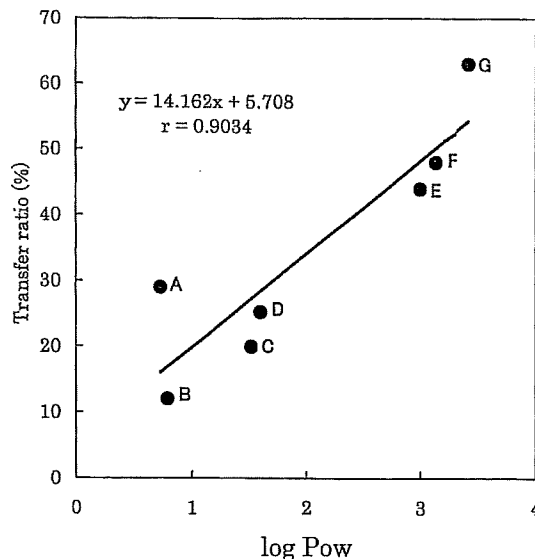


Fig. 2. Relationship between the transfer ratios of pesticide residues for soybean product samples and  $\log P_{ow}$  of pesticides

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

A: Oxadixyl, B: Phosphamidon, C: Carbofuran, D: Cléthodim, E: Parathion-methyl, F: Procyimdone, 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<sup>1)</sup>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司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業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. 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 (ISBN 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

農薬が移行し、一律基準値を超えて残留することがある。

2. 魚介類への残留基準設定は残留実態調査によるものでなく、農薬を適正に使用管理した場合の環境中推定濃度や生物への濃縮係数を用いた評価法が適当である。

3. 魚類と貝類に大別してそれぞれに基準値（当面は同一値）を設定する。

4. 基準値は下記の式から算出される「魚介類への推定残留量」を基に設定する。

$$\text{水産動植物被害予測濃度（水産PEC）} \times (\text{生物濃縮係数（BCF）} \times 5)$$

5. 水産PECは、水田使用農薬については止水期間を考慮した水田PECTier 2を、非水田使用農薬については非水田PECTier 1を使用し、水田と非水田の両方に使用する農薬については水田PECTier 2と非水田PECTier 1のうちの高い方を採用する。

6. 水産PECは、2日間、3日間、4日間の評価期間の各結果のうちの最大値を取る。

7. BCFはコイ等における実測値を優先する。実測値が無い場合は次式から算定する。

$$\log_{10} BCF = 0.80 \cdot \log_{10} P_{ow} - 0.52$$

8. BCFの魚種間での差の補正值（不確実係数）は5とする。

9. 貝類におけるBCF等の知見が集積されれば、その知見を踏まえて基準を設定できる。

10. 暴露評価は理論最大摂取量（TMDI）方式による評価を基本とするが、水中濃度に内水面とそれ以外（内海、内湾及び遠洋沖合い）で約5倍以上の差があることを考慮できる。

11. 濃縮性や残留実態等の新たな知見の集積により、必要に応じて本手法は見直すべきである。

#### 今後の課題など

魚介類への残留基準設定は、ポジティブリスト制導入に伴う人健康影響ならびに残留基準の再評価プログラムの中で優先的に実施されることになっており、農林水産省は今年度中に約70剤の農薬について厚生労働省に魚介類への残留基準設定の要請をする予定といわれている。魚介類への基準設定はこれから本格化するが、設定要請のある剤全てに基準値を設定し終えるのは如何に早くても2年程度先になるであろう。

研究班による検討は、報告書に記載したように、「現時点での限られた資料に基づき、環境由来で非意図的に魚介類に残留する農薬の残留基準の設定手法について検討を行った」ものであり、提案した設定手法は、「今後、魚介類における濃縮性や残留実態等に関する新たな知見の集積により、必要に応じ見直しの検討を行うべきである。また、引き続き、関係省庁が連携しこの分野の調査研究を行い、データを集積していくことが望まれる。」また、貝類におけるBCFの算出については、「現時点では算出に係る試験法も確立していない等、非常に知見が乏しい。また、BCFについて魚類と貝類のBCF間の相関関係も明らかではない。」「今後、貝類におけるBCF等に関する知見が蓄積されれば、必要に応じ、それらの知見を踏まえて基準を設定することも検討すべきある。」としている。これに対応して、農林水産省は①シジミ濃縮性試験方法の確立、②シジミにおける農薬の生物濃縮性の把握、③シジミとコイ等魚類における農薬の生物濃縮係数の相関性の把握、④シジミの残留基準

値設定に向けた生物濃縮性の検討を主たる目的とした「平成19年度水田農薬等における魚介類濃縮性の評価及び試験方法の開発調査事業」を実施している。同調査は、農業環境技術研究所の上路雅子理事、埼玉県農業総合研究センター茶業特産研究所長中村幸二所長、島根大学山本広基理事を検討委員として、残留農薬研究所が、水産総合研究センター瀬戸内海区水産研究所、青森県水産総合研究センター内水面研究所、茨城県内水面水産試験場河川部、三重県科学技術振興センター水産研究部鈴鹿水産研究室、島根県水産技術センター内水面浅海部、島根県栽培漁業センター、株式会社エスコと共同して行うものであり、12農薬を対象にして実施中である。計画では年内に試験が完了することになっており、必要に応じてその結果を基準値設定に反映してゆくことになる。

魚介類への残留基準設定における規制対象物質としての代謝物、分解物の扱いは、時間不足で研究班では検討できなかった課題であるが、早急な解決が求められている。

### 謝辞

お忙しい中、研究班にご参加頂き、有益なご意見、ご示唆を頂いた前述の6名の先生方に厚く御礼申し上げます。また、情報提供等にご尽力頂いた環境省水・大気環境局土壌環境課、厚生労働省食品安全部基準審査課、農林水産省消費・安全局農産安全管理課農薬対策室の関係者の方々にも深く感謝いたします。

### 資料：研究班報告書(抜粋)

平成19年度厚生労働科学研究費補助金 食の安心・安全確保推進研究事業、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、分担研究「魚介類への残留基準の設定法」

主任研究者 加藤保博 財団法人残留農薬研究所

研究協力者

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, 山本廣基 島根大学

#### 1. はじめに

平成15年5月、食品の安全性を確保し、国民の健康の保護を図るため、食品衛生法(以下、「法」という)の抜本的な改正が行われた。この改正で、農薬の登録と同時に残留基準を設定する仕組みの導入などとともに、農薬、飼料添加物及び動物用医薬品(以下「農薬等」という。)の規制について、いわゆるポジティブリスト制度を改正法の施行後3年を越えない範囲で導入することとされ、平成18年5月29日から本制度が施行されている。本制度では全ての農薬等について残留基準(いわゆる一律基準を含む)を設定し、その基準を超えて農薬等が残留する食品の販売を禁止することとされた。

ポジティブリスト制度の導入により、これまで残留基準が設定されておらず規制の対象とならなかった農薬および食品についても新たに規制の対象とされることとなり、個別に残留基準の設

定されていないものについては、いわゆる一律基準 0.01 ppmで規制される。この制度の導入の過程において、これまで残留基準が設定されていなかった農薬および食品については、国際基準等を参考に新たな基準（いわゆる暫定基準）が設定されたが、農薬は、通常、農作物に病虫害の防除等のために使用されるものであるため、直接農薬が使用されることがない畜水産物のうち、飼料由来で農薬の残留の可能性がある畜産物を除く魚介類に対しては、米国でごく一部の農薬について基準が設定されている他は参考となる国際基準や海外基準も設定されておらず、それらを例外として新たな残留基準は設定されていない。

昨年、滋賀県、島根県及び鳥取県が行った県産シジミの残留農薬検査で、一律基準を超えて農薬が検出された。原因についてはまだ明確にされていないが、水田等に使用した農薬が何らかの理由で河川等に流出し、河口、湖沼に生息するシジミ等に残留したものと考えられている。このような事例については、一義的には、農家等の農薬の使用現場において止水管理等が適切に行われることが重要であり、不適切な農薬の管理による河川等への流出を前提に魚介類の残留基準等を策定することは適切でない。しかしながら、止水管理等の適切な管理がなされても、ドリフト（水路等への直接飛散）、降雨、畦畔浸透等により一定程度の農薬が水系へ流出することがあることから、このような状況で環境由来で非意図的に農薬が魚介類に残留する可能性も否定できない。このため、本研究班ではこのような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うこととした。

## 2 残留基準の設定の基本的な考え方

通常、食品中に残留する農薬の残留基準の設定にあたっては、まず、内閣府食品安全委員会において対象とする農薬成分に関する安全性試験成績に基づき一日許容摂取量（ADI）の評価が行われる。ADIが設定されれば、厚生労働省において、作物残留試験成績（家畜/家禽への移行試験を含む）から得られる、農薬を適正に使用した場合の最大残留量に基づき基準値を設定するが、その際は、食品を通じて摂取する当該農薬の量を国民の各食品の摂取量から試算し（暴露評価）、食品を通じた各農薬の暴露量がADIの80%を超えないことを確認することとしている。しかしながら、上記の基準設定方法は、一般的に農薬を病虫害の防除等の目的で農作物に対し適切に使用した結果、残留する場合に適用されるものであり、環境由来で非意図的に食品に残留する場合は適用できない。JMPR（FAO/WHO合同残留農薬専門家会議）において、外因性の農薬残留に関する残留基準の設定方法について1995年、1996年に検討が行われているが、基本的には過去に使用された農薬に関するもので、大規模な残留実態調査を行い、その結果を踏まえ基準値を設定するものである。また、これまでこの手法に基づいた基準の設定は一部の農畜産物に限られており、魚介類には行われていない。本件のように農作物等に使用された農薬が環境由来で魚介類に残留するような場合に、これら農薬の魚介類中の残留基準の設定について国際的に確立された方法はこれまでのところないが、米国では水生害虫や雑草防除のため、水田や池など水系に直接処理され、もしくはその近傍で使用され、魚介類への残留が見込まれる農薬については、最高濃度を含む環境水中濃度、代謝、魚介類への蓄積濃度等の結果を基に、個別に判断して必要に応じて残留基準が設定される。

研究班では、①現在使用されている一部の農薬について、適切な管理がなされた場合でも非意図的に環境を通じて魚介類に残留する懸念があること、②魚介類への残留の原因となる農薬の水田等から河川等への流出は、農薬の使用状態、河川や湖沼の状況及び気候等の影響を大きく受けること、③魚介類の種類によって農薬の残留の程度に差があることが考えられること、等様々な

要因が関わってくることから、魚介類の残留基準設定の手法として残留実態調査の結果によるものではなく、農薬を適正に使用管理した場合の環境中の推定濃度や生物への濃縮係数等を用いた評価方法を検討することが適当であると考えた。

### 3 残留基準設定の手法

#### (1) 推定残留量の算出

農薬が環境由来で魚介類に蓄積する場合、魚介類が生息する環境中の農薬濃度とそれを取り込んだ魚介類の体内中での濃縮率が大きく関与する。

水域環境中の農薬濃度については、既に環境省において公共用水域の水中における「環境中予測濃度（P E C : Predicted Environmental Concentration）」として評価手法が確立されている。また、農薬取締法に基づく農薬の登録申請にあたっては、水産動植物被害予測濃度（水産P E C）に関する資料の添付が義務づけられており、算定方法も規定されている。

また、生物への濃縮性については「生物濃縮係数（B C F : Bioconcentration Factor）」として求める試験法のガイドラインが農林水産省でも示されており、評価手法が確立している。

残留基準を設定する際に重要な要素である残留量については、P E C及びB C Fの値から「魚介類への推定残留量」を算出し、その量から残留基準値を設定することとした。

#### (2) P E Cの算出方法

P E Cのうち水産P E Cの算出方法については、農薬取締法第3条第1項第6号に基づく水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準の設定において規定されており、この方法に準拠することが適当である。なお、水産P E Cは農薬の使用場面（水田使用又は非水田使用）等ごとに段階（Tier）制を設け、第1段階から順に必要な段階まで算出することとされている。

魚介類への推定残留量の検討に用いる水産P E Cについて、水田使用農薬に関しては、算定に必要なデータが既登録剤ではすべて揃っており、かつ魚介類の推定残留量の検討に必要な精密で実濃度に近い水中濃度推定値を示すと考えられる水田P E C tier 2（止水を考慮）を採用することとする。

非水田使用農薬のP E Cについても同様の理由から、非水田P E C tier 1を採用することとする。

水田P E C tier 2の算定には、水質汚濁性試験による水田水中農薬濃度のデータが用いられるが、農薬取締法に基づく農薬の登録申請に当たっては、土質の異なる複数の試験区で水質汚濁性試験を行うこととされている。残留基準の設定に必要な水田P E C tier 2の算定は水質汚濁性試験の試験区ごとに行い、高い方の値を用いることとする。

また、水田及び水田以外のいずれの場面においても使用される農薬については、水田P E C tier 2及び非水田P E C tier 1のうち最大のものを用いることとする。

魚介類への残留基準設定に必要な水産P E Cの評価期間については、魚介類中の農薬濃度が定常状態に達するまでの時間が関係するが、定常状態に達する時間は農薬成分ごとに異なる。また、水産P E C自体にはそもそも様々な要因が関わっており、実際の算定値をみても各農薬ごとに水中濃度の推移は様々である。一方、農薬取締法に基づく農薬の登録申請に必要な資料として、水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準への適合性の評価に必要な水産P E Cは、2日間、3日間及び4日間の評価期間について算出することと農林水産省の関係通知（平

成14年1月10日付け13生産第3988号及び平成14年1月10日付け13生産第3987号)に規定されている。残留基準設定に必要な水産P E Cは、2日間、3日間及び4日間の評価期間の各結果のうち最大値を採用することが、環境由来で魚介類に残留する農薬の推定残留量を推定するために適当と考えられる。

### (3) B C Fの算出方法

B C Fについては、原則、なんらかの水生生物で得られた実測データを採用することが適当である。しかし、これまでの報告で、B C Fと $\log_{10}$ Pow (Pow: オクタノール・水分係数) の関係について一定の相関関係が示されていることから、B C Fの実測データが無い場合においては、 $\log_{10}$ Powの値からB C Fを算出することも可能である。

なお、その際に用いる関係式は、比較的多くの化学物質について検討が行われたIsnardらの報告\*にある次のものが適当であると考えられた。

$$\log_{10}BCF = 0.80 \cdot \log_{10}Pow - 0.52$$

また、B C Fについては、同一農薬であっても魚種間で差があることが報告されている。B C Fの算出にあたっては、実測値あるいは算出値になんらかの補正を行う必要があると考えられた。Isnardらの報告にある関係式について、原報で採用されているB C Fの各データからこの関係式の95%信頼上限値を算出したところ、 $\log_{10}$ Powの値によって異なるものの、95%信頼上限値は、関係式から求められるB C F値に対して、 $\log_{10}$ Pow値が3.5の場合3.7倍、 $\log_{10}$ Pow値が4の場合4.1倍、 $\log_{10}$ Pow値が5の場合4.8倍であった。一方、我が国の水田使用農薬の $\log_{10}$ Pow値についてみると、5を超えるものは少数であることから、 $\log_{10}$ Pow値が5の場合の95%信頼上限値より補正値は5とするのが適当であると考えられた。

### (4) 推定残留量を考慮した残留基準の設定の考え方

魚類と貝類は、生態等が異なることから、本来であればそれぞれ区別して残留基準を検討すべきである。しかし、貝類におけるB C Fの算出については、現時点では算出に係る試験法も確立していない等、非常に知見が乏しい。また、B C Fについて魚類と貝類のB C F間の相関関係も明らかではない。このような状況下においては、貝類のB C Fについて個別のデータがない場合にあっては、当面、コイ等の魚類のB C Fを用いて算出した推定残留量に基づいて、貝類の基準値を設定するのが現実的であると考えられる。今後、貝類におけるB C F等に関する知見が蓄積されれば、必要に応じ、それらの知見を踏まえて基準を設定することも検討すべきである。

魚介類の残留基準の設定に当たって、その基礎となる推定残留量の算定に際し、水産P E Cについては最大値を採用していること、B C Fについては魚種差を考慮した補正を行っていることから、さらなる不確実係数を考慮する必要はないものと考えられる。

## 4 まとめ

以上の検討を踏まえ、環境由来により非意図的に魚介類に残留する農薬の残留基準は、その基礎となる推定残留量を次により算出し、設定することが適当であると考えられる。

水産動植物被害予測濃度 (水産P E C) \*1 × (生物濃縮係数 (B C F) \*\* × 5)

\*1 農薬取締法第3条第1項第6号に基づく水産動植物の被害防止に係る農薬登録保留基準

の設定における規定に準拠。

\*2 原則、実測値。実測値がない場合は次の関係式により算出。

$$\log_{10}BCF = 0.80 \cdot \log_{10}Pow - 0.52$$

なお、暴露評価にあたっては、基本的には基準値を用いた理論最大摂取量(TMDI)による評価を行うことが適切と考える。しかしながら、水中の農薬濃度については、内水面とそれ以外(内海、内湾及び遠洋沖合)で約5倍もしくはそれ以上の差があるとの報告もあることから、必要に応じこの状況も考慮した暴露試算も可能と考える。

本研究班では、現時点での限られた資料に基づき、環境由来で非意図的に魚介類に残留する農薬の残留基準の設定手法について検討を行った。

今後、魚介類における濃縮性や残留実態等に関する新たな知見の集積により、必要に応じ本手法について見直しの検討を行うべきである。また、引き続き、関係省庁が連携しこの分野の調査研究を行い、データを集積していくことが望まれる。

## 5. 参考資料

- 1 島根県、滋賀県、鳥取県の記者発表資料等
- 2 JMPR (1995): JMPR Approach to estimating extraneous residue limits (EMLs), FAO Plant Product and Protection Paper 133, Pesticide residues in food-1995, p 21-23
- 3 JMPR (1996): Estimation of extraneous residue limits (EMLs), FAO Plant Product and Protection Paper 140, Pesticide residues in food-1996, p 7-8
- 4 US-EPA(1996): Residue Chemistry Test Guidelines OPPTS 860.1400, Water, Fish and Irrigated Crops
- 5 平成12年11月24日付け12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知「農薬の登録申請に係る試験成績について」別添 農薬の登録申請時に提出される試験成績の作成に係る指針
- 6 平成14年1月10日付け13生産第3987号農林水産省生産局長通知「農薬の登録申請書等に添付する資料について」、別添2「農薬の水産動植物被害予測濃度の算定方法」
- 7 佐藤信俊ら(1982):魚介類からのMolinate、Benthiocarb及びButachlorの検出及び定量法の検討、食衛誌、vol 23、No.6
- 8 若林明子(1999):化学物質の水生生物への蓄積と濃縮(その1)、環境管理 vol.35、No.1
- 9 津田泰三(2006):河川及び湖沼の水及び魚中の除草剤、環境化学、vol.16、No.4
- 10 Wany YS. et al.(1992):Accumulation and release of herbicides Butachlor, Thiobencarb, and Chlomethoxyfen by fish, calm, and shrimp, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 48
- 11 S. Uno et al.(1997):Uptake and depuration kinetics and BCFs of several pesticides in three species of shellfish (*Corbicula leana*, *Corbicula japonica*, and *Cipangopludina chinensis*): Comparison between field and laboratory experiment, *Aquatic Toxicology*, 39, 23-43
- 12 S. Uno et al.(2001):Accumulative characteristics of pesticide residues in organs of bivalves (*Anodonta woodiana* and *Corbicula leana*) under natural conditions, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 40, 35-47
- 13 Harald J.G et al.(1991): QSAR for organic chemical bioconcentration in *Daphnia*, algae, and mussels: *The Science of the Total Environment*, 109/110, 387-394
- 14 T.Okayama (1987):Fate and behavior of herbicides, Butachlor, CNP, Chlomethoxynil,



- and Simetryne in river water, shellfish, and sediments of the ishigaki river: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 555-562
- 15 T.Phyama, et al.(1986):1, 3, 5-Trichloro-2-(4-nitrophenoxy)benzene (CNP) in water, sediments, and shellfish of the Ishikari river: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 37, 344-349
- 16 P.Isnard, S.Lambert(1988) : Estimating bioconcentration factors from octanol-water partition coefficient and aqueous solubility : *Chemosphere*, 17, 21-34

