

3. 密封による加圧下及び開封状態での常圧下における加水分解パターン

a. 試験方法

1) 加熱処理方法

マラチオンを用いて、検討を加えた。

バキュームチューブに、pH4, 5, 及び 6 となるように調整したトリエチルアミン-ギ酸緩衝液 1mL を入れ、これに農薬標準品 1.0mg/mL アセトン標準溶液 10 μ L をそれぞれ加えた。加熱により加圧破損しないように、容器内をアスピレーターで減圧した後、密栓し、アルミブロック中で表 1 の条件に従い、各 pH の緩衝液それぞれを 90 $^{\circ}$ C20 分、100 $^{\circ}$ C60 分及び 120 $^{\circ}$ C20 分加熱した。また、開封状態下の試験ではナス型フラスコに、上記と同様にして緩衝液及びマラチオン標準品を加え、これをジムロート型冷却管に装着し、湯浴で 90 $^{\circ}$ C20 分及び 100 $^{\circ}$ C60 分加熱した。放冷後、容器内の溶液を 10 μ L ずつ採り、これにアセトン 40 μ L, メタノール 40 μ L を加え、それぞれ GC/MS, LC/MS で測定した。

<GC/MS 条件>

装置 : Agilent 6890/6973 (Agilent 社製)

カラム : DB-5MS (内径 0.25mm, 膜厚 0.25 μ m, 長さ 30m) (Agilent 社製)

カラム温度 : 50 $^{\circ}$ C (1 分) \rightarrow 25 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 125 $^{\circ}$ C \rightarrow 10 $^{\circ}$ C/分 \rightarrow 300 $^{\circ}$ C の段階的昇温プログラム
〔「GC/MS による農薬等の一斉試験法」(平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001 号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法について」別添) に記載されている条件〕

インターフェイス温度 : 280 $^{\circ}$ C

イオン化モード : EI (70eV)

測定モード : スキャン (m/z 50~550)

<LC/MS/MS 条件>

装置 : LC ; UPLC ACQuity (Waters 社製)

MS/MS ; API 4000QTRAP (AB Sciex 社製)

カラム : ACQuity UPLC BEH C18 (内径 2.1mm, 膜厚 1.7 μ m, 長さ 100mm) (Waters 社製)

カラム温度 : 40 $^{\circ}$ C

移動相 : A 液 0.1%ギ酸含有メタノール, B 液 0.1%ギ酸水溶液

グラジエント条件 : A:B=10:90 (0 分) \rightarrow A:B=90:10 (5 分) \rightarrow A:B=90:10 (8 分)

注入量 : 5 μ L

流速 : 0.2mL/min

イオン化法 : ESI(+)

イオン源温度 : 400 $^{\circ}$ C

イオン化電圧 : 4.0kV

測定モード : スキャン (m/z 50~550)

b. 結果及び考察

1) 密封による加圧下と開封状態による常圧下における加水分解パターン

マラチオン標準品を開封状態で 90 $^{\circ}$ C20 分及び 100 $^{\circ}$ C60 分で加熱処理を行い、標準溶液と加熱処理後の試験溶液から得られた GC/MS 及び LC/MS のトータルイオンクロマトグラム (TIC) から、加熱による生成物の検索を行った (図 15, 16)。なお、120 $^{\circ}$ C20 分による加熱条件の検討は、開封状態の常圧下では条件設定ができないため、検討を行っていない。

いずれの加熱処理においても、密封による加圧下で生成が確認されたフマル酸ジエチル及びメルカプトこはく酸ジエチルが、開封状態下でも同様に確認された。その他の分解生成物は確認することはできなかった (図 15, 16)。また、各条件下におけるフマル酸ジエチルの生成量を GC/MS における m/z 127 のイオンクロマトグラムから導いた面積値から比較したところ、温度上昇とともに生成量は増大し、その生成量は開封状態及び密封状態の間で大きな違いはなかった (図 17)。

なお、加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラムで保持時間 21.1 分に、LC/MS トータルイオンクロマトグラムで保持時間 2.27 分、2.79 分、2.93 分に見られた未知ピークについて各種ライブラリによる検索を試みたが、マラチオンに結びつく情報は得られなかった (図 15-3、図 16-3)。マラチオン以外の夾雑物に起因する物質であることも考えられるが、今後さらに検討を加える必要がある。

図 15-1. マラチオン加熱処理前（開封状態下）の GC/MS トータルイオンクロマトグラム

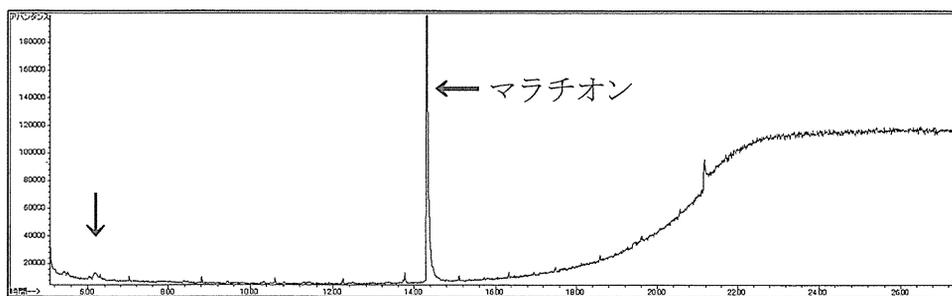


図 15-2. マラチオン加熱処理後（開封状態下）の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60分 pH5)

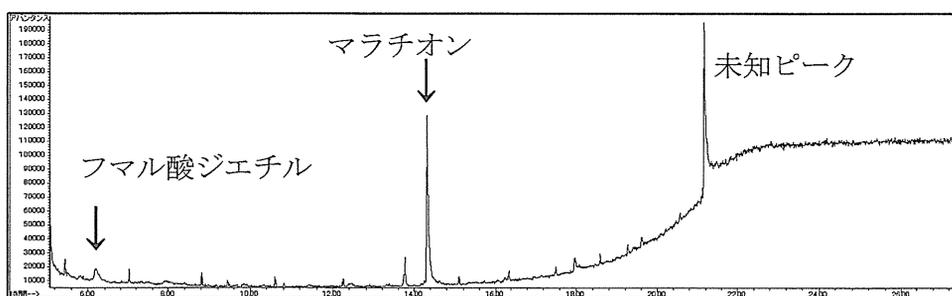
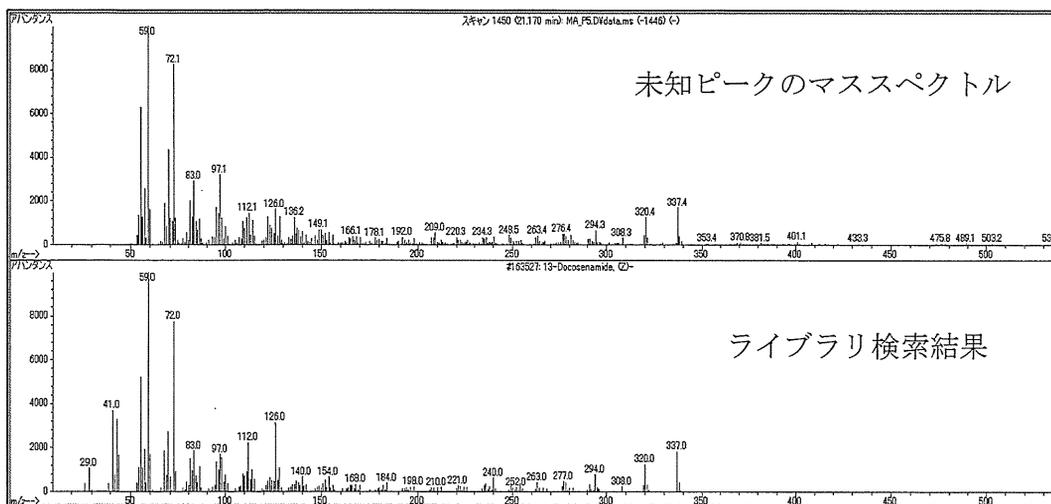


図 15-3. マラチオン加熱処理後（開封状態下）の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60分 pH5) で出現した未知ピークのマスペクトルとライブラリ検索結果



| | | |
|----------|------------------------------|--|
| 名前 | 13-Docosenamide, (Z)- | |
| CAS 番号 | 000112-84-5 | |
| エントリ番号 | 183527 | |
| 分子式 | C22H43NO | |
| 一般情報 | NIST MS# 133461, Seq# M26510 | |
| 一致率 | 99 | |
| カンパニー ID | NIST 2008 | |
| リテンション | 0 | |
| 融点 | | |
| 沸点 | | |
| 分子量 | 337.33 | |

図 16-1. マラチオン加熱処理前（開封状態下）の LC/MS トータルイオンクロマトグラム

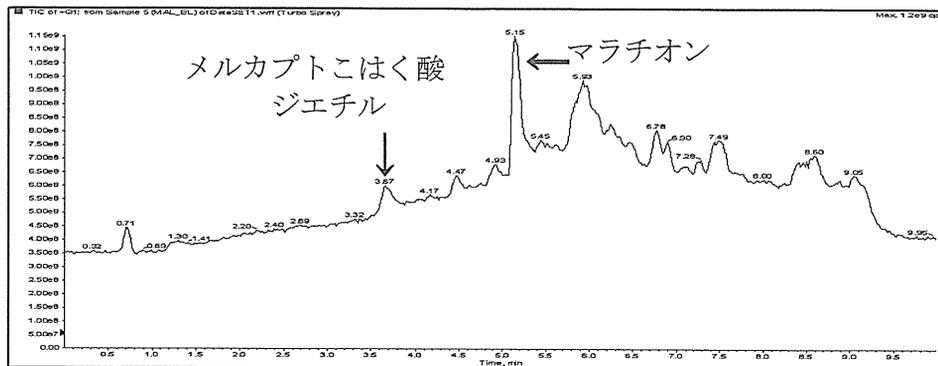
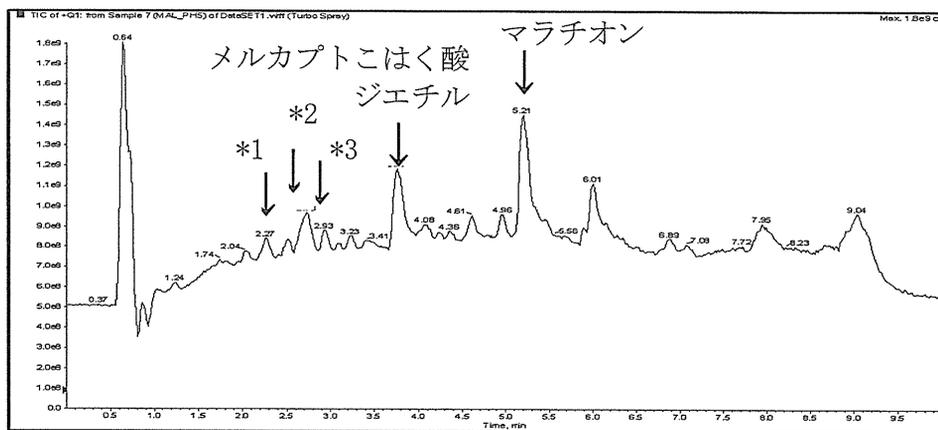


図 16-2. マラチオン加熱処理後（開封状態下）の LC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60分 pH5)



*:unknown peak

図 16-3. マラチオン加熱処理後（開封状態下）の LC/MS トータルイオンクロマトグラム
（100℃60分 pH5）で出現した未知ピークのマスペクトル

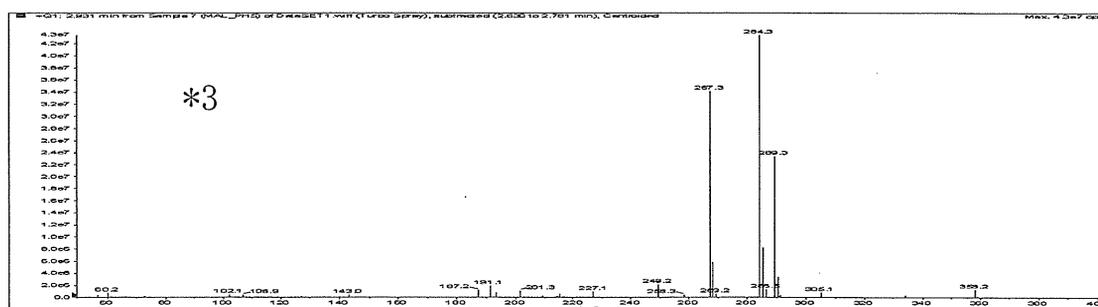
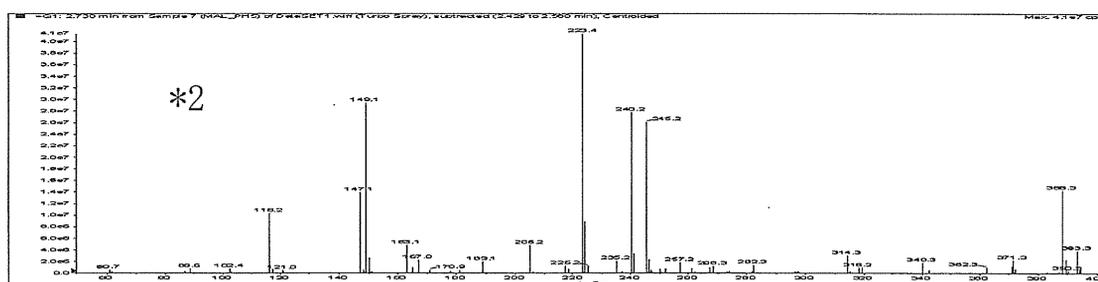
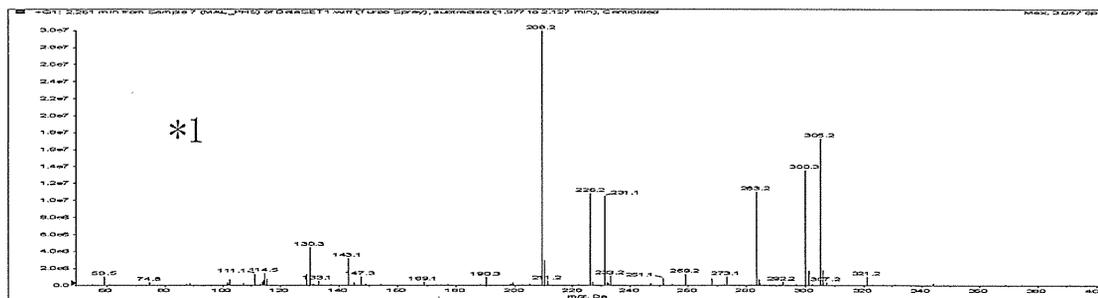
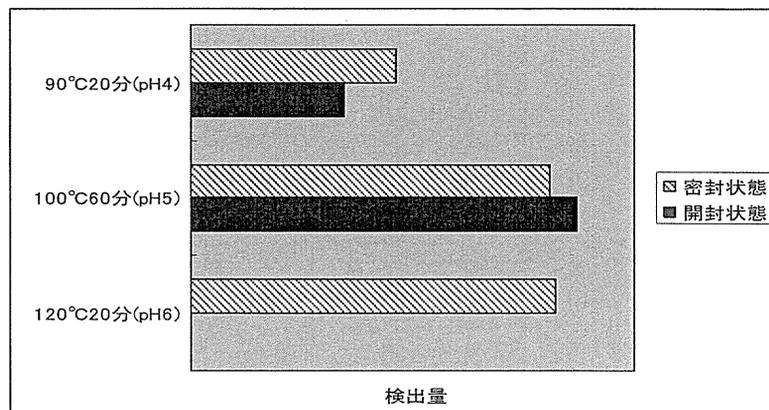


図 17. 加熱試験によるフマル酸ジェチルの生成量



4. クロルピリホス、アセフェート及びシペルメトリンにおける加熱時の分解ならびに生成する分解物の捕捉

物理化学的性状の異なるアセフェート、クロルピリホス及びシペルメトリンについて

検討を行った(表 12)。標準溶液と加熱処理後の試験溶液を GC-MS 及び LC-MS で測定し、それから得られた MS (TIC) クロマトグラムを比較し、新たに出現若しくは面積が大きく増加したピークを検索した。

表 12. 調査対象農薬の主な物理化学的性状

| 農薬名 | オクタノール・水分配係数 (LogPow) | 水溶解度 (mg/L) | 蒸気圧 (mPa) |
|---------|-----------------------|-------------|-----------|
| マラチオン | 2.75 | 145 | 5.3 |
| アセフェート | -0.89 | 790000 | 0.226 |
| クロルピリホス | 4.7 | 1.4 | 2.7 |
| シペルメトリン | 6.6 | 0.004 | 0.00020 |

① アセフェート

GC マスクロマトグラム (m/z: 136) から、各加熱条件下のアセフェート濃度を算出した。90°C20 分 (pH4) 及び 100°C60 分 (pH5) ではほとんど減衰が見られず、120°C20 分 (pH6) で 2 割程度であった(表 13)。熱による分解が 100°C 以下では起きにくいことが示唆された。

アセフェートはメタミドホスに分解することが知られているが、いずれの加熱条件下でもメタミドホスの生成は認められなかった。また、新たな分解生成物を捕捉することもできなかった。(図 17, 18)

表 13. 加熱処理によるアセフェートの減衰 (処理前のアセフェート量を 1.00 とした場合)

| 加熱条件 | 残存率 |
|-----------------|-------|
| 90°C20 分 (pH4) | 0.989 |
| 100°C60 分 (pH5) | 0.983 |
| 120°C20 分 (pH6) | 0.800 |

図 17-1. アセフェート加熱処理前の GC/MS トータルイオンクロマトグラム

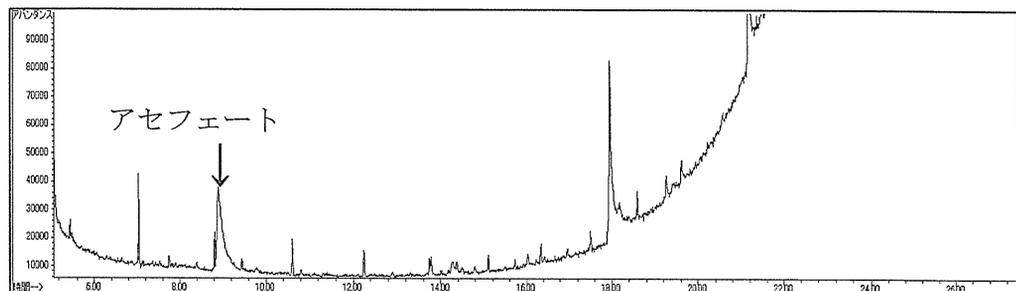


図 17-2. アセフェート加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60分 pH5)

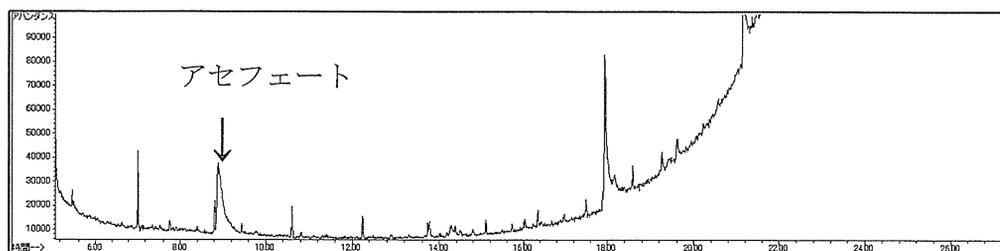
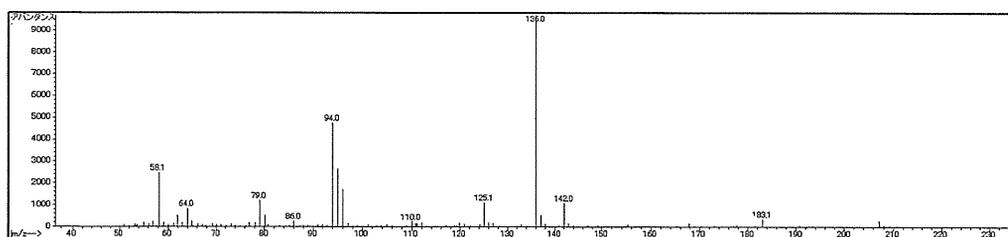


図 17-3. アセフェートの GC/MS スペクトル



化学名 *O,S*-dimethyl acethylphosphoramidothioate

CAS No. 30560-19-1

構造式

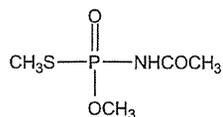


図 18-1. アセフェート加熱処理前の LC/MS トータルイオンクロマトグラム

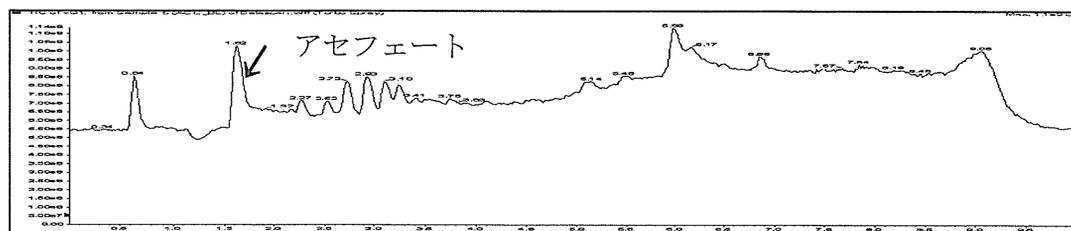


図 18-2. アセフェート加熱処理後の LC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60分 pH5)

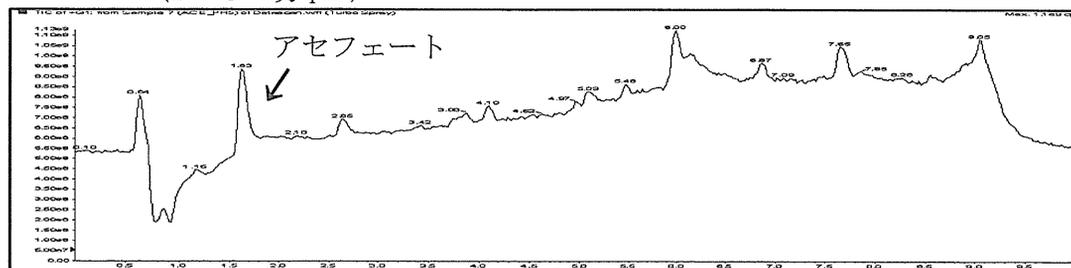
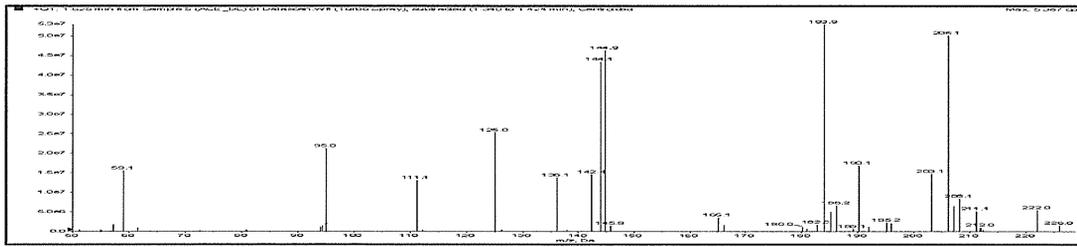


図 18-3. アセフェートの LC/MS スペクトル



②クロルピリホス

GC マスクロマトグラム (m/z :197) から、各加熱条件下のクロルピリホス濃度を算出した。90°C20分 (pH4) 及び 100°C60分 (pH5) で 8 割程度、120°C20分 (pH6) で 9 割程度の減衰が見られた (表 14)。マラチオンなど他の農薬と比較し、減衰の程度が大きく、さらに低い温度においても大きな減衰が見られたことから、熱による分解が容易に起こることが示唆された。

表 14. 加熱処理によるクロルピリホスの減衰 (処理前のクロルピリホス量を 1.00 とした場合)

| 加熱条件 | 残存率 |
|----------------|-------|
| 90°C20分 (pH4) | 0.243 |
| 100°C60分 (pH5) | 0.160 |
| 120°C20分 (pH6) | 0.087 |

クロルピリホスは 3,5,6-トリクロロ-2-ピリジノール (TCP) に分解することが知られている¹⁰⁾。この物質の標準品を入手し、GC/MS で測定したところ、ピークが検出できず測定が困難であった。この物質の測定法としては、*N*-メチル-*N*-tert-ブチルジメチルシリルトリフルオトアセトアミド (MTBSTFA) などで誘導体化を行った後、GC/MS で測定するなどの例が報告されている¹¹⁾。この方法は操作が煩雑なため、LC/MS/MS を用いて簡易に測定できる方法を検討した。標準品をポジティブモードで測定したところ、親イオンのプロトン付加イ

オンである m/z 200.1 を確認することができた。さらに、このプロダクトイオン m/z 108.500 を測定したところ、保持時間 5.2 分付近にピークを確認することができた。LC/MS/MS を用いて容易に高感度分析が可能となったことから、この条件で加熱処理後の試験溶液を測定したところ、すべての試験溶液から TCP が検出された。その生成量は、イオン交換水にクロルピリホスを加えた加熱未処理溶液における TCP 量を 1 とした場合、90°C20分 (pH4) で 58, 100°C60分 (pH5) で 147, 120°C20分 (pH6) で 230 と加熱とともに生成量は増大した (表 15)。さらに、他の分解生成物の捕捉を試みたが、確認することはできなかった (図 19, 20)。

なお、加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラムで保持時間 17.9 分及び 21.1 分に見られた未知ピークについて各種ライブラリによる検索を試みたが、クロルピリホスに結びつく情報は得られなかった (図 19-4)。一方、保持時間 21.1 分のピーク (ピーク *2) から得られた MS スペクトルは、マラチオンにおける未知ピークから得られたスペクトルとほぼ一致していた。マラチオンの場合と同様、クロルピリホス以外の夾雑物に起因する物質であることも考えられるが、今後さらに検討を加える必要がある。

TCP は LD₅₀794mg/kg 体重 (経口, マウス) であり、クロルピリホス (LD₅₀64mg/kg, 経口, マウス) に比べ、急性毒性が低い。しかし、加熱により容易に生成されることから、大量摂取による安全性評価が必要となる可能性が示唆された。

表 15. クロルピリホスの加熱処理による TCP の生成 (ブランク溶液を 1 とした場合)

| 加熱条件 | 生成量 |
|-----------------|-----|
| 90°C20 分 (pH4) | 58 |
| 100°C60 分 (pH5) | 147 |
| 120°C20 分 (pH6) | 230 |

図 19-1. クロルピリホス加熱処理前の GC/MS トータルイオンクロマトグラム

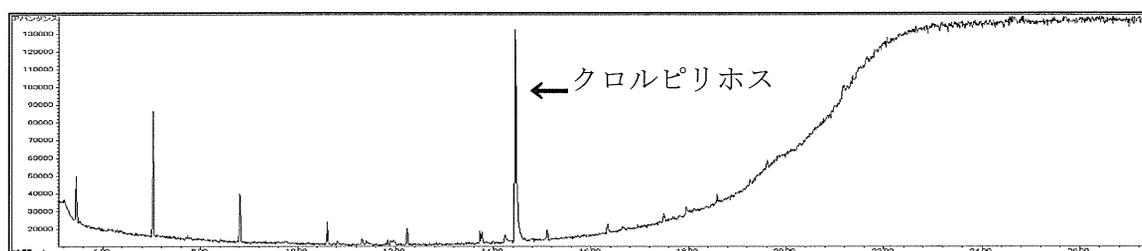


図 19-2. クロルピリホス加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60 分 pH5)

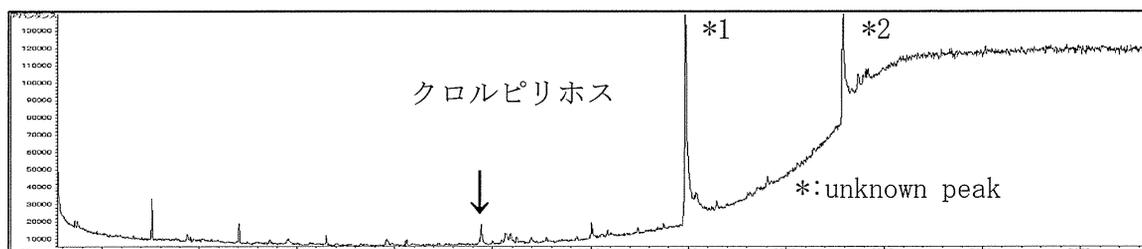
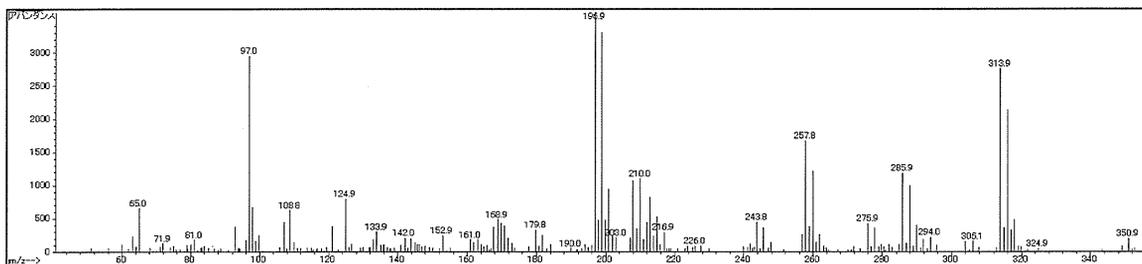


図 19-3. クロルピリホスの GC/MS スペクトル



化学名 *O,O*-diethyl *O*-3,5,6-trichloro-2-pyridinyl phosphorothioate

CAS No. 2921-88-2

構造式

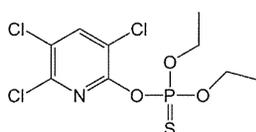


図 19-4. クロルピリホス加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C/60 分 pH5) で出現した未知ピークのマススペクトルとライブラリ検索結果

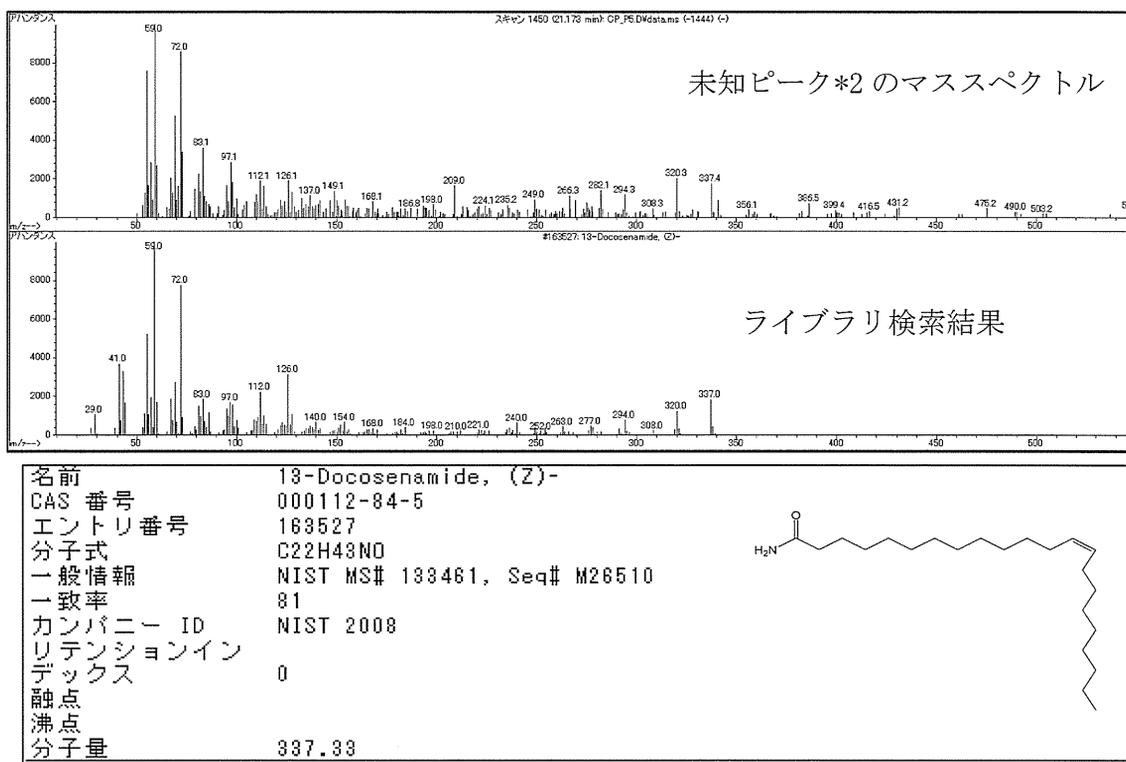
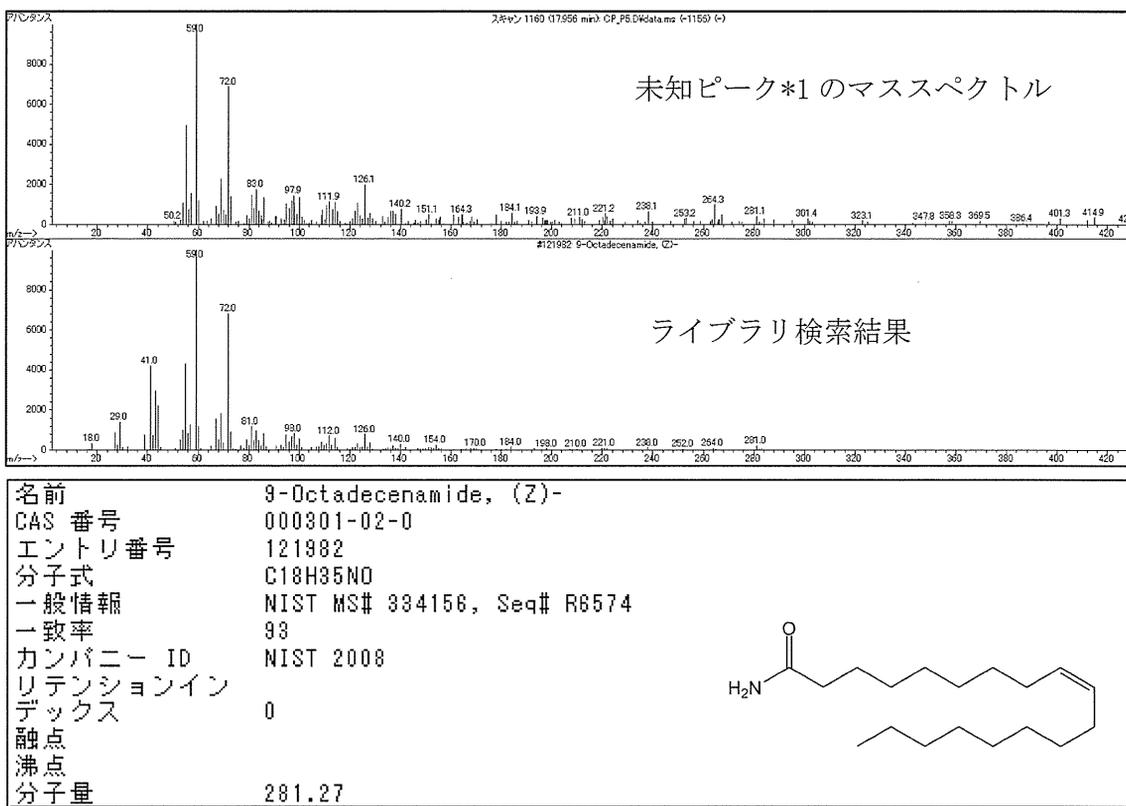


図 20-1. クロルピリホス加熱処理前の LC/MS トータルイオンクロマトグラム

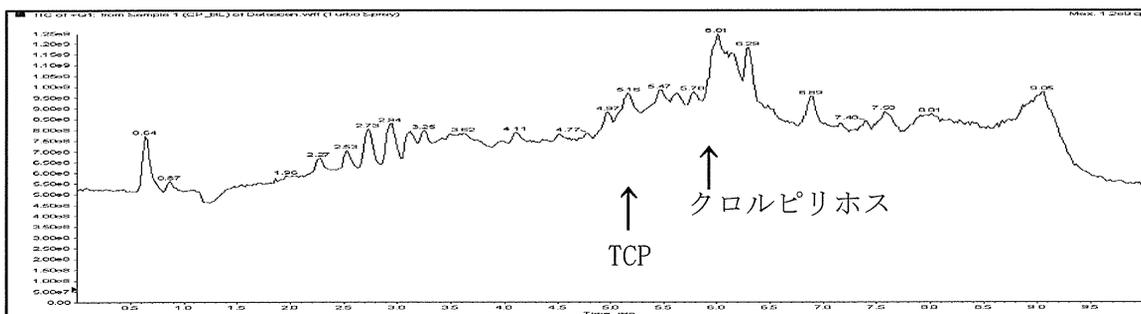


図 20-2. クロルピリホス加熱処理後の LC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60 分 pH5)

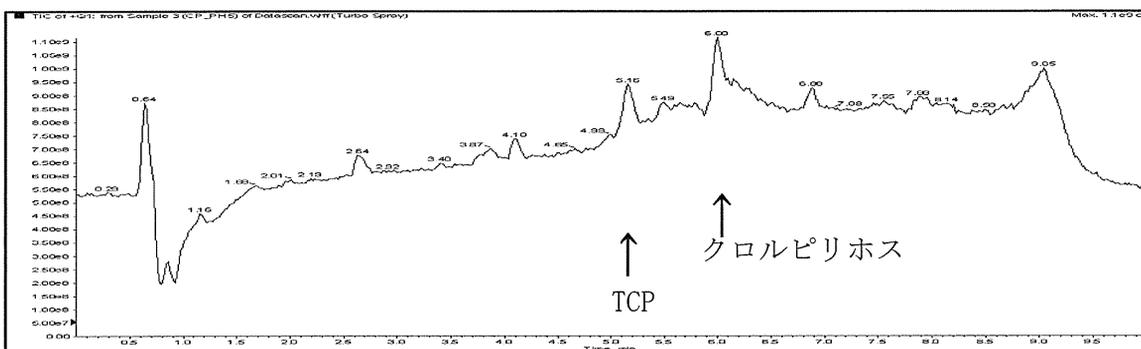
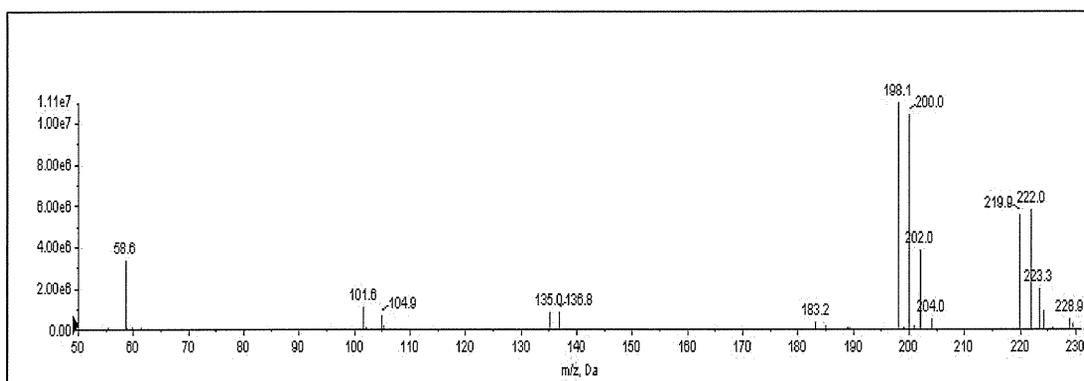


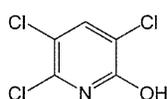
図 20-3. TCP の LC/MS クロマトグラム



化学名 3,5,6-trichloro-2-pyridinol

CAS No. 6515-38-4

構造式



③シペルメトリン

GC マスクロマトグラム (m/z :163) から、各加熱条件下のシペルメトリン濃度を算出した。90°C20分 (pH4) で5割程度、100°C60分 (pH5) で6割程度、120°C20分 (pH6) で8割程度の減衰が見られた (表16)。

シペルメトリンは塩素酸塩などの酸化剤存在下において、210°C15分の加熱で3-フェノキシベンジルアルデヒド、3-フェノキシベンジルアセトニトリルなどに分解し、塩素酸塩非存在下ではこれら物質はほとんど生成されないという報告例がある (図21)。今回行った加熱条件下では、いずれの条件でもこれら物質は検出できなかった。また、他の分解生成物を捕捉することもできなかった (図22)。

なお、加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラムで保持時間 7.02、8.81、16.0 及び 17.9 分に見られた未知ピークについて各種ライブラリによる検索を試みたが、シペルメトリンに結びつく情報は得られなかった (図22-4)。一方、保持時間 17.9 分のピーク (ピーク *4) から得られた MS

スペクトルは、クロルピリホスにおける未知ピークから得られたスペクトルとほぼ一致していた。マラチオン及びクロルピリホスの場合と同様、シペルメトリン以外の夾雑物に起因する物質であることも考えられるが、今後さらに検討を加える必要がある。

分解経路の解明および分解生成物の確認に ^{14}C などの放射性同位体を標識化合物として利用することで、加熱により生成したすべての化合物の所在を明らかにできる可能性が高い。しかし、放射性同位体の利用は適切な標識化合物の作成及び特殊な施設の確保を要するなど、実施が困難な場合がある。今回の検討では、広く一般施設で実施できるように、市販の標準品を用いて検討を加えた。各種溶媒に不溶性生成物は感知困難なこと、由来の不明なピークが出現する場合があることなど、まだ解決しなければならない問題は残されているものの、GC-MS 及び LC-MS を用いることで、広範囲な化合物の検索が期待できる。

表16 加熱処理によるペルメトリンの減衰

| 加熱条件 | 残存率 |
|----------------|-------|
| 90°C20分 (pH4) | 0.534 |
| 100°C60分 (pH5) | 0.413 |
| 120°C20分 (pH6) | 0.225 |

(処理前のシペルメトリン量を 1.00 とした場合)

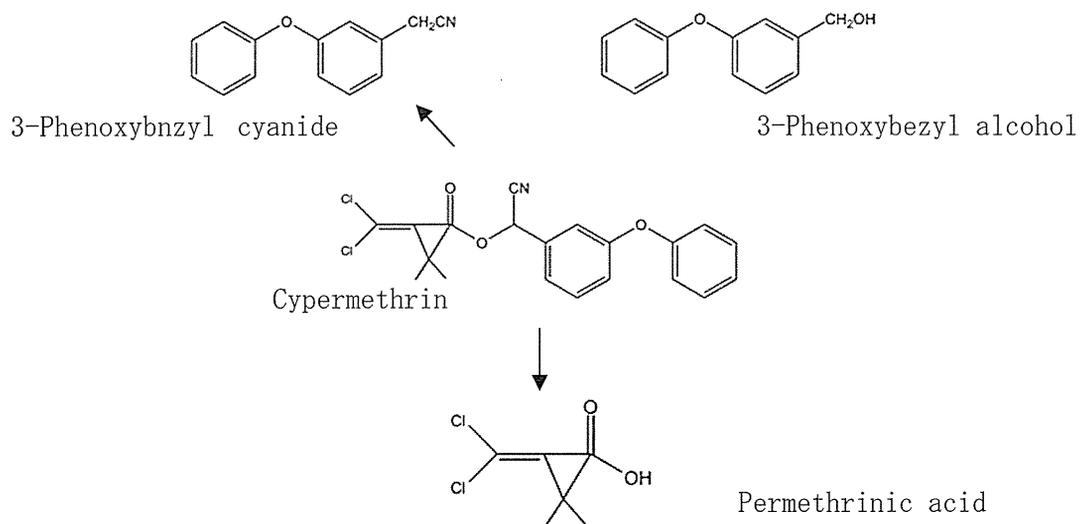


図 21. シペルメトリンの分解経路 (210°C・塩素酸塩存在下)¹²⁾

図 22-1. シペルメトリン加熱処理前の GC/MS トータルイオンクロマトグラム

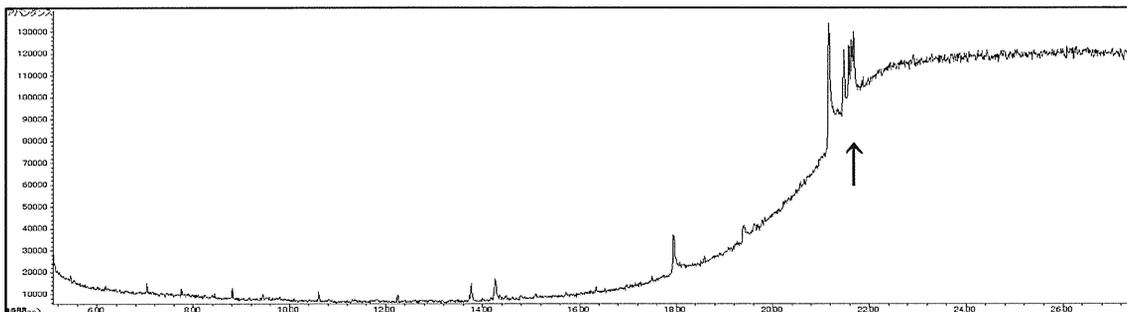
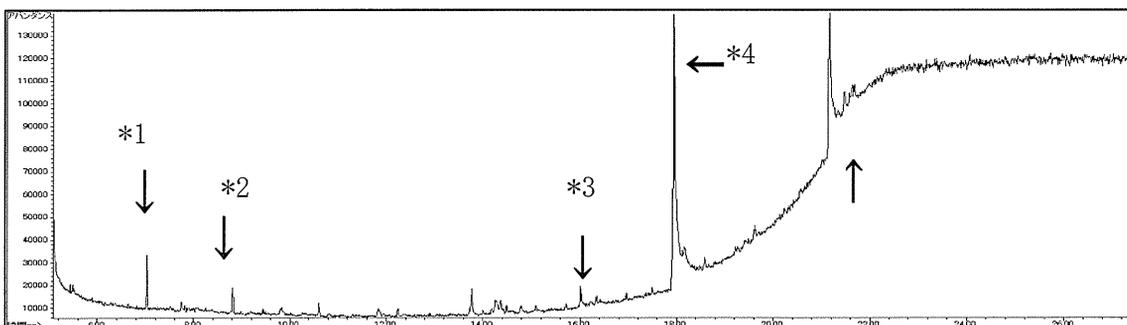
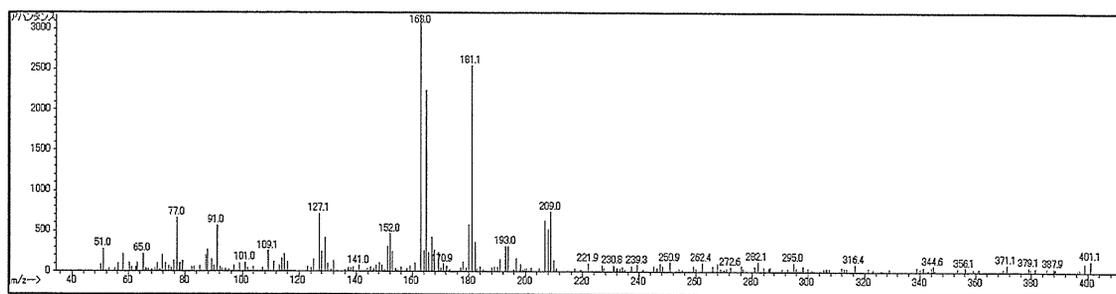


図 22-2. シペルメトリン加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60分 pH5)



*:unknown peak

図 22-3. シペルメトリンの GC/MS スペクトル



化学名

(RS)- α -cyano-3-phenoxybenzyl (1RS, 3RS; 1RS, 3SR)-3-(2, 2-dichlorovinyl)-=2, 2-dimethylcyclopropanecarboxylate

CAS No.

52315-07-8

構造式

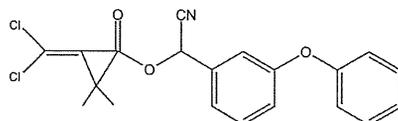
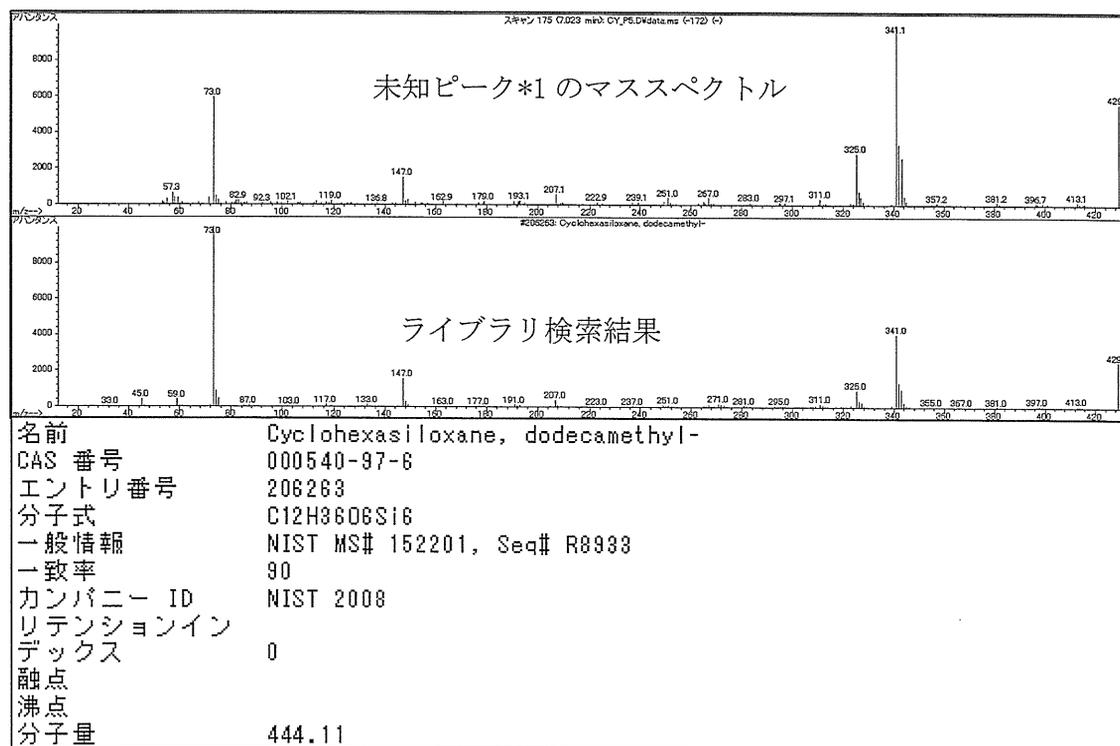
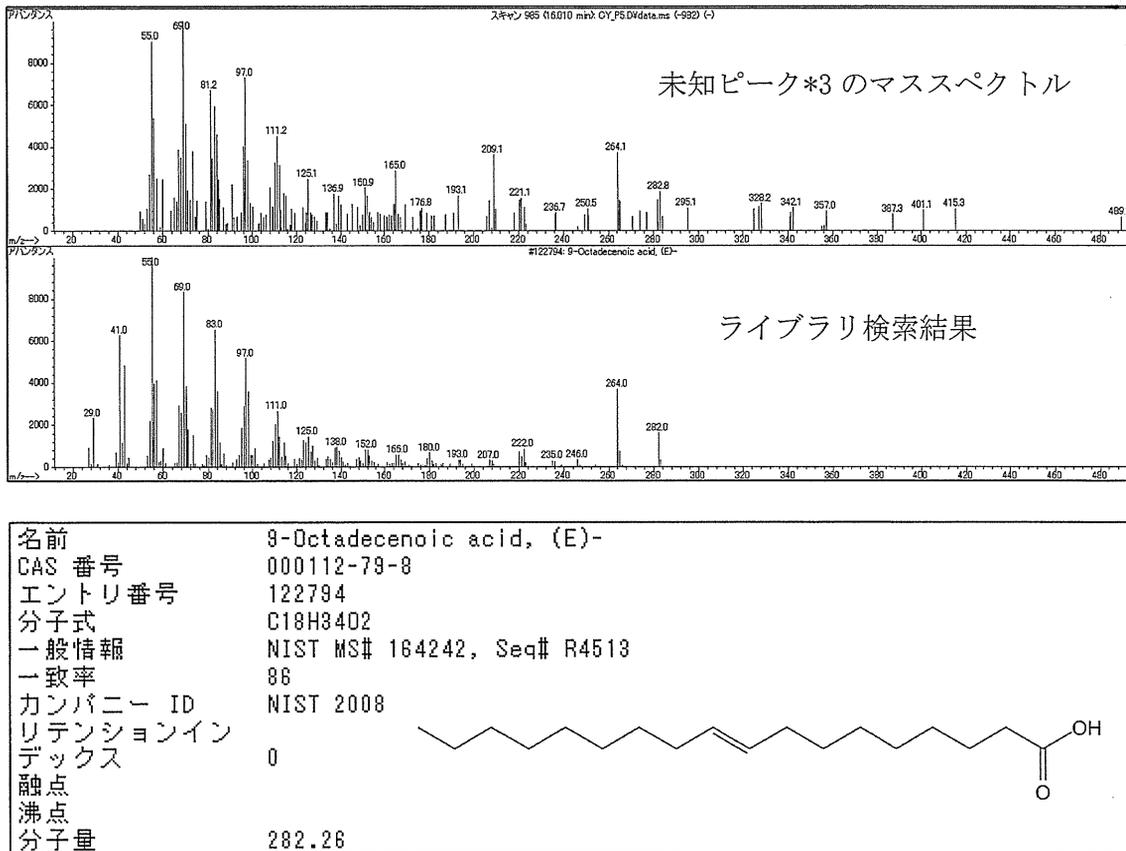
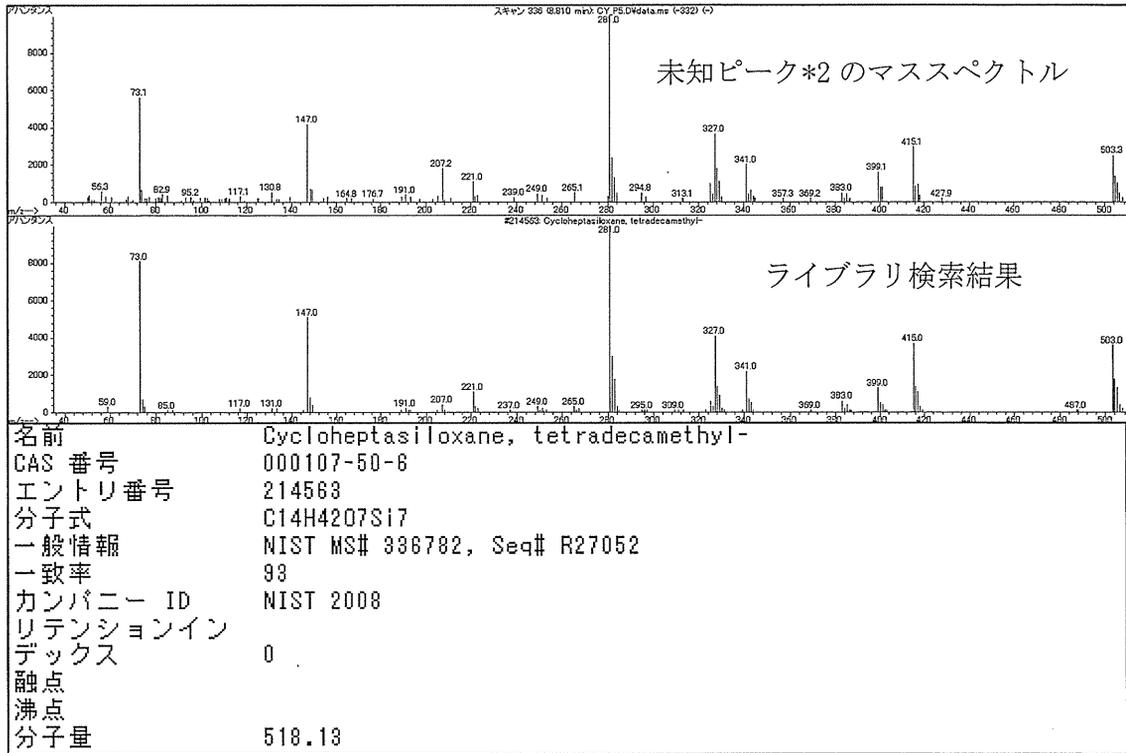
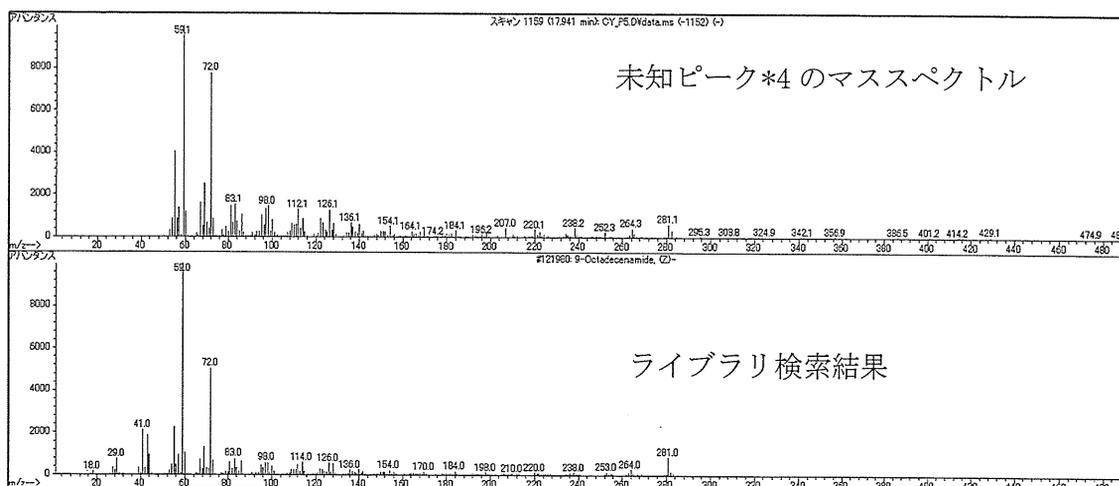


図 22-4. クロルピリホス加熱処理後の GC/MS トータルイオンクロマトグラム (100°C60 分 pH5) で出現した未知ピークのマススペクトルとライブラリ検索結果

(100°C60 分 pH5)







| | | |
|--------------|------------------------------|--|
| 名前 | 9-Octadecenamide, (Z)- | |
| CAS 番号 | 000301-02-0 | |
| エントリ番号 | 121980 | |
| 分子式 | C18H35NO | |
| 一般情報 | NIST MS# 229486, Seq# M26513 | |
| 一致率 | 60 | |
| カンパニー ID | NIST 2008 | |
| リテンションインデックス | 0 | |
| 融点 | | |
| 沸点 | | |
| 分子量 | 281.27 | |

D. 結論

1. 本検討により得られた結果

a. 生鮮品は、加熱調理されて喫食されることも多いが、農薬の摂取を考える上で、加熱加工時における農薬残存状況や分解生成物の把握などが重要な要因となる。

b. 農薬を 90~150℃ で加熱したところ、加熱温度、加熱時間の増加に伴い、残存量が低下した。

c. GC-FPD 及び GC-MS から得られたデータを解析し、分解生成物を簡易に検索したところ、未同定の化合物及び熱に起因するメチル基転移を伴う分解生成物である O,S,S-トリメチルホスホロジチオエートと推測される化合物が見出された。

d. 加熱加工後に残存する農薬を評価するための試験手法について、OECD によるガイドラインが作成されている。

本ガイドラインでは、加熱時における生成物の検討に、放射性同位元素標識体を用いて加水分解試験を実施する。加水分解試験は、代表的な条件を利用する。本試験に

は、食品成分を含めることを義務づけない。

代表的な加熱加工条件

| 温度 (°C) | 時間 (分) | pH | 代表的なプロセス |
|---------|--------|----|-------------|
| 90 | 20 | 4 | 低温殺菌 |
| 100 | 60 | 5 | ベーキング、醸造、煮沸 |
| 120* | 20 | 6 | 殺菌 |

* 高圧下の閉鎖系 (例: オートクレーブまたはこれに相当するもの)

e. d. に準拠したマラチオンの水存在下における加熱分解実験では、水の存在に起因すると思われる加水分解物のエステル体であるフマル酸ジエチル及びメルカプトこはく酸ジエチルが得られた。水の存在の有無により生成物が異なる可能性が示され、代表的なモデル条件の要件に留意する必要があると考えられた。

f. クロルピリホスの加熱実験では 3, 5, 6-トリクロロ-2-ピリジノールが捕捉され、またアセフェート及びシペルメトリンでは本

条件下での分解生成物の捕捉はできなかった。

g. 供試した全ての農薬で加熱に伴う減衰が認められた。100°C60分 (pH5) の加熱条件では、クロルピリホスは約8割減衰したが、アセフェートはほとんど減衰しないなど、農薬により減衰状況は大きく異なっていた。

h. 本加熱条件は、加熱調理加工による食品中残留農薬の減衰、分解状況及び分解生成物の把握に有効であることが示され、今後この手法を用いて、様々な農薬に対してこれらの把握を進めることにより、加工食品の喫食に伴う健康影響リスクを判断する基礎データとしての活用が期待される。

i. ¹⁴C などの放射性同位体を標識化合物として利用することなく、市販の標準品を用いて分解生成物の検索を試みたところ、由来の不明なピークが出現する可能性があることなど、まだ解決しなければならない問題は残されているものの、GC-MS及びLC-MSを用いることで、広範囲な化合物の検索が期待できる。

2. 調理加工工程における農薬分解生成物確認のためのモデル実験手法の提案

a. 加熱処理方法

バキュームチューブに、pH4, 5, 及び6となるように調整したトリエチルアミン-ギ酸緩衝液 1mL を入れ、これに農薬標準品 1.0mg/mL アセトン標準溶液 10μL をそれぞれ加える。容器内をアスピレーターで減圧した後、密栓し、各温度に調整したアルミブロック中でそれぞれ 90°C20分間、100°C60分間及び 120°C20分間加熱する。放冷後、容器内の溶液を 10μL ずつ採り、これにアセトン 40μL, メタノール 40μL を加え、それぞれ GC-MS(/MS), LC-MS(/MS) で測定する。

b. 測定条件の例

<GC-MS(/MS)条件の例>

装置：GC-MS または GC-MS/MS

カラム：5%フェニル-メチルシリコン (内径 0.25mm, 膜厚 0.25μm, 長さ 30m)

カラム温度：50°C (1分) → 25°C/分 → 125°C → 10°C/分 → 300°C (10分)

インターフェイス温度：280°C

イオン化モード：EI (70eV)

測定モード：スキャン (*m/z* 50~550)

<LC-MS(/MS)条件の例>

装置：LC-MS または LC-MS/MS

カラム：C18 (内径 2.1mm, 膜厚 1.7μm, 長さ 100mm)

カラム温度：40°C

移動相：A液 0.1%ギ酸含有メタノール, B液 0.1%ギ酸水溶液

グラジエント条件：A:B=10:90 (0分) → A:B=90:10 (5分) → A:B=90:10 (8分)

注入量：5μL

流速：0.2mL/min

イオン化法：ESI(+)

イオン源温度：400°C

イオン化電圧：4.0kV

測定モード：スキャン (*m/z* 50~550)

c. 加熱分解生成物の検索

標準溶液と加熱処理後の試験溶液から得られた MS クロマトグラム (TIC) を比較し、新たに出現もしくは面積が大きく増加したピークを検索する。選定したピークの MS スペクトルを NIST または Willy 等のライブラリにより検索する。原体とライブラリ検索結果等から、得られたピークの物質を類推し、その標準品を入手する。同条件下における両者の保持時間、MS スペクトル等を比較し、完全に一致したとき、当該物質の可能性が非常に高い。

E. 参考文献

1) 国連食糧農業機構/世界保健機関 (FAO/WHO) 合同残留農薬専門家会議 (JMPR) における評価

「FAO Plant Production and Protection Paper 198, Pesticide residues in food, Evaluations Part I -Residues」2009.

2) Kelegoun Coulibaly, J. Scott Smith : Effect of pH and Cooking Temperature on the Stability of Organophosphate Pesticides in Beef Muscle, J. Agric. Food Chem., 42 (9), 2035-2039 (1994).

3) T. Nagayama, K. Kikugawa : Influence of Frying and Baking on Chlorpropham Residue, Japanese Journal of Toxicology and Environmental Health 38(1), 78-83 (1992).

4) C D S Tomlin Ed. : "The Pesticide Manual 14th Ed." , British Crop

Production Council (2009).

5) 梅津憲治：マラチオンの哺乳動物に対する毒性－不純物による毒性の増強－，化学と生物，17(5)，pp 292-299 (1979).

6) 加工製品中における残留農薬の性質－高温加水分解

OECD Guideline 507 「OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS, Nature of the Pesticide Residues in Processed Commodities – High Temperature Hydrolysis」

7) Wolfe,N.I., Zepp,R.G., Baughman,G.L., and Gordon,J.A., Kinetic investigation of malathion degradation in water, Bull. Environ. Cont. Tox., 1975, 13(6), 707-713.

8) Wolfe,N.I., Zepp,R.G., Gordon,J.A., and Baughman,G.L., Kinetic chemical degradation of malathion in water, Environ. Sci. Technol., 1977, 11(1), 88-93.

9) Yoshii,K., Tonogai,Y., Katakawa,J., Ueno,H., and Nakamuro,K., Kinetic analysis for hydrolysis of malathion by carboxylesterase in wheat kernels, J. of Health Sci., 2007, 53 (5), 507-513.

10) Tomlin C, The Pesticide Manual: A World Compendium, 14th edition,

Incorporating the Agrochemicals Handbook. The British Corp Protection Council, Farnham, Surrey, UK, and the Royal Society of Chemistry, Cambridge , UK(2006).

11) Y.Ling, H.Wang, and W.Yong, et al., Food Control., 2011, 22, 54-58.

12) Gonzalez Audino P., Licastro SA and Zerba E., Thermal decomposition and isomerization of cis-permethrin and b-cypermethrin in the solid phase, Pest Manag Sci., 2001, 58, 183-189.

F. 健康危険情報.

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

| 発表者氏名 | 論文タイトル | 雑誌名 | 巻号 | 頁 | 出版年 |
|--|--|-------------------------|----|---------|------|
| K.Iijima, T.Yajima, M.Nagata, S.Sugimoto, M.Fujita, K.Sato, Y.Kato | Effect of seed onestimation of pesticide residue levels in stone fruits | J. Pesticide Science | 36 | 492-494 | 2011 |
| | | | | | |
| | | | | | |
| | | | | | |

IV. 研究成果の刊行物・別刷り

Note

Effect of seed weight on estimation of pesticide residue levels in stone fruits

Kazuaki IJIMA,* Tomonari YAJIMA,
Mari NAGATA, Sawako SUGIMOTO,
Masahiro FUJITA, Kiyoshi SATO and
Yasuhiro KATO

The Institute of Environmental Toxicology (IET), 4321,
Uchimoriya-machi, Joso-shi, Ibaraki 303-0043, Japan

(Received July 1, 2011; Accepted August 16, 2011)

Flesh and seed weights of stone fruits such as cherry, *ume* (Japanese apricot), *sumomo* (Japanese plum), nectarine, and peach were investigated for calculations of pesticides residue levels determined utilizing both the Japanese and international definitions portions to be analyzed. The calculated correction factors ranged from 0.88 for *ume* to 0.96 for *sumomo*. Small fruit commodities such as cherry and *ume* are more influenced by the calculation procedure to convert to a whole commodity basis. These results indicate that calculated pesticide residue levels in whole commodities (international standard) are slightly lower than the actual concentrations without seeds (current Japanese regulations). © Pesticide Science Society of Japan

Keywords: stone fruits, seed, pesticide residue.

Introduction

International harmonization of sample processing for pesticide residue analysis is one of the most important tasks for international trade and effective utilization of residue data. Codex maximum residue limits (MRLs) are typically stated in terms of a specific, whole, raw agricultural commodity as it moves in international trade. According to the FAO manual in 2009,¹⁾ whole stone fruit commodities should be analyzed after removal of stems and stones. Residues should subsequently be calculated and expressed for the whole commodity without stems. As a result, the residue level in the seed is neglected. Residue levels of stone fruits have been analyzed in the same manner in Japan, but values are not expressed for the whole raw commodity under current Japanese regulations.²⁾ Residue concentrations for current Japanese regulations are expressed as the level in the whole edible portion (peel+flesh) without seeds. The Japanese guideline for

residue studies in crops was further refined very recently to recommend the measurement of seed weight in stone fruits.³⁾ This modification enables calculation of residue levels based on the international method from the levels in the peel and flesh without seeds.

The purpose of this study was to compare residue level calculations determined utilizing both the Japanese and international definitions of stone fruit portions to be analyzed. As described above, whole-peach commodity samples should be analyzed after removal of stems and stones under the international standard procedure.¹⁾ In contrast, according to the sample preparation of current Japanese guidelines for residue study, the peel is analyzed separately for reference as an inedible portion of peaches, and yet is considered edible in nectarines.³⁾ As residue levels in the flesh have been previously referenced for establishing and executing MRLs in Japanese peaches, additional investigations were conducted regarding the proportion of peach peel weight.

Methods

Sample flesh and seed weights of stone fruits, such as cherry, *ume* (Japanese apricot), *sumomo* (Japanese plum), nectarine, and peach were collected from a Japanese residue trial database stored in our laboratory. A total of 228 stone fruit units were used in this study to estimate the effect of seed weight on pesticide residue levels. Field experiments were carried out at 55 sites in Japanese orchards according to good agricultural practices in Japan.³⁾ Sample weights were more than 2 kg for both peach and nectarine, and more than 1 kg for other fruit units.⁴⁾

As described in the formula below, correction factors were deduced for calculating residue levels expressed for whole commodities without seeds from the resulting analytical values.

$$\text{Correction factor} = \frac{\text{Sample weight without seed (flesh)}}{\text{Weight of whole commodity (peel + flesh + seed)}}$$

Results and Discussion

1. Investigated samples

Numbers of sample units and field trials, stone fruit sample weights, and calculated correction factors are shown in Table 1. The smallest sample investigated in this study was cherry. Mean weights of whole cherry samples ranged from 4.67 g to 8.85 g and averaged 6.86 g. Weight rates of seed parts to whole cherry samples ranged from 5% to 10%. Peach, one of the major agricultural commodities in Japan, was the largest sample investigated in this study. Mean weights of whole peach samples ranged from 143 g to 391 g and averaged 229 g. Weight rates of seed parts to whole peach samples ranged from 3% to 8%.

2. Weight ratios of edible portions to whole commodities

Scatter plots of the stone fruit sample weights versus weight ratios of edible portions (flesh without seed) to the whole commod-

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ijima@iet.or.jp

Published online October 9, 2011

© Pesticide Science Society of Japan