

II. 分担研究報告書

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)
加工食品の輸出拡大に向けた規格基準設定手法の確立のための研究
分担報告書(令和4年度)

加工食品の摂取状況を把握するための全国食事調査のデータ解析

研究分担者 佐々木敏 東京大学大学院医学系研究科社会予防疫学分野 教授

研究要旨

(研究1) 超加工食品の摂取量と食事の質との関連

2013年に日本人成人388人から得られた4日間の食事記録データを用いて、超加工食品の摂取量と、Healthy Eating Index-2015 および Nutrient-Rich Food Index 9.3 で調べた食事の質との関連を検討した。結果として、超加工食品はエネルギー摂取量の少なくとも3分の1を占めており、超加工食品の摂取量が多いほど、食事の質が低いことが示された。

(研究2) 超加工食品の摂取量と尿中のリン・カリウム・ナトリウム排泄量との関連の検討

2013年に日本人成人322人から得られた4日間の食事記録と2回の24時間蓄尿のデータを用いて、超加工食品の摂取量と尿中のリン・カリウム・ナトリウム排泄量との関連を検討した。結果として、超加工食品の摂取量と尿中リン・カリウム・ナトリウム排泄量には関連がみられなかった。

(研究3) 超加工食品の摂取量と、食品選択の価値観およびフードリテラシーとの関連の検討

簡易型自記式食事歴法質問票(BDHQ)の回答結果から超加工食品の摂取量を推定するアルゴリズムを開発し、全国食事調査に参加した日本人成人2232人から得られたBDHQとその他質問票の回答データを用いて、超加工食品の摂取量と、食品選択の価値観およびフードリテラシーとの関連を調べた。結果として、食の安全性を重視する価値観や栄養の知識などのいくつかの因子が超加工食品の摂取量と関連しており、関連する因子は男女で異なることが示された。

(研究4) 超加工食品の摂取量と、年齢、性別、喫煙状況等の個人的特性との関連の検討

日本人成人2742人の8日間の食事記録データを用いて、超加工食品の摂取状況を記述し、年齢、性別、喫煙状況等の対象者特性との関連を検討した。結果として、超加工食品は日本人のエネルギー摂取量のおよそ4分の1から3分の1を占めており、若年者と喫煙者は、それぞれ高齢者や非喫煙者に比べて超加工食品の摂取量が多いことが明らかになった。

(研究5) 残留農薬等の基準値が設定されている食品分類名への日本食品標準成分表の食品番号の付与

食品に由来する残留農薬の摂取量を解析できるようにするため、残留農薬等の基準値が設定されている313種類の食品に、日本標準食品成分表の食品番号をあてはめた。

研究協力者

村上健太郎、篠崎奈々(東京大学大学院)

A. 研究目的

人が日々の食事から残留農薬等の化学物質をどれくらい摂取するかを把握することは、食の安全を確保していく上で極めて重要である。現在、加工食品から化学物質の摂取量を推定する際には、平成 22 年度に行われた国民健康・栄養調査のデータを考慮した手法が用いられている。しかしながら、食は時代によって複雑に変化するため、我が国の加工食品の喫食に関する実態に基づいて最新の情報を取り入れる必要がある。近年、日本産加工食品の輸出拡大も期待されているところであり、食の安全に対する関心は、国内のみならず海外でも高い。そのため、我が国の最新の加工食品の喫食実態に合わせて、化学物質の摂取量の推定を行い、綿密な評価を行うことが国際的にも求められている。

我々は日本人の加工食品の摂取状況を明らかにすることを目的として、2016 年から 2019 年度に全国的な食事記録調査である「食品摂取頻度・摂取量調査」を実施した。本研究班においては昨年度、このデータをもとにして 1~79 歳の 4692 人における食品および食品群の摂取量の分布を明らかにした。この食事データに調理加工係数(平均的な原材料の種類を重量比から細分化するための係数)を組み合わせることで、加工食品中の各原材料の含有量を把握することが可能であると考えられる。しかし、加工食品に含まれる原材料の組成は製品ひとつひとつにおいて異なるはずであり、正確な値を知ることにはできない。よって、調査加工係数の設定に関してどの程度の誤差を許容するかという点が実際的な問題となってくる。そこで考慮すべきは「加工食品が食事全体にどの

程度寄与しているのか」ということである。食事全体に対する加工食品の寄与が小さければ、調理加工係数の誤差の影響は全体から見ると小さくなるため、ある程度大雑把に調理加工係数を設定しても大きな問題はないといえる。一方で、食事全体に対する加工食品の寄与が大きければ、調理加工係数の設定において誤差が全体に与える影響は大きくなる。しかし、日本では加工食品の摂取状況に関する研究はほとんどなく、加工食品の定義や分類方法が確立されていないために、加工食品の寄与割合も十分に明らかになっていない。

また近年、加工食品のなかでも加工レベルが最も高い超加工食品の摂取が健康状態[1-3]や食事の質[4-7]と負の関連があることが多くの研究で示唆されている。よって、日本人集団において加工食品の摂取量を明らかにすることは、公衆衛生上非常に重要である。

そこで本研究の目的は、食事記録データや食事質問票をもとに食品を加工レベルに応じて分類するシステムを構築し、日本人における加工食品の摂取状況を記述することとした。また、超加工食品の摂取と関連する因子を明らかにするために、超加工食品の摂取量と①食事の質、②尿中リン・カリウム・ナトリウム排泄量、③食品選択の価値観およびフードリテラシー、④年齢、性別、喫煙状況等の個人的特性との関連を検討した。さらに、加工食品等の食品からの残留農薬の摂取量を解析できるようにするために、残留農薬等の基準値が設定されている 313 種類の食品に、日本標準食品成分表の食品番号をあてはめた。

B. 研究方法

(研究1) 2013年に日本の20地域(23道府県)に住む20~69歳の日本人成人388人から得られた食事記録のデータを使用した。参加者は、4日間にわたって食べたり飲んだりしたものを全て計量して記録した。記録されたすべての食品を、ノースカロライナ大学チャペルヒル校の研究者らが開発した食品分類の枠組み(表1)[8]を用いて、加工レベルが低い順に「未加工/最小限の加工」「基本的な加工」「中程度の加工」「高度な加工(超加工食品)」の4段階に分類した。食事の質は、Healthy Eating Index-2015(アメリカ人のための食事ガイドラインの順守の程度を測る指標)[9]とNutrient-Rich Food Index 9.3(食事全体を栄養素密度の観点から評価する指標)[10]の2つを使って評価した。また、外食や惣菜など家庭外で調理された料理を、①食材に分解せずに料理ごと加工レベル別に分類する場合(料理レベルでの分類)と、②料理に含まれる食材を個別に分類する場合(食品レベルでの分類)で、超加工食品の推定摂取量や、食事の質との関連が異なるかどうかを調べた。

(研究2) 研究1と同じ食事記録データを用いた。ただし、対象者のうち正しい手順で2回の24時間蓄尿データが得られた322人のみを対象とした。尿中リン・ナトリウム・カリウム排泄量は2日間の24時間蓄尿の平均値として算出した。尿中リン・ナトリウム・カリウム排泄量と超加工食品の関連は重回帰分析で調べた。食事記録から推定した各尿中排泄量(mg/日)を従属変数とし、独立変数を超加工食品の摂取重量(g/日)、エネルギー摂取量(kcal/日)、食品の総摂取重量に対する重量寄与割合(%グラム)、総エネルギー

摂取量に対するエネルギー寄与割合(%エネルギー)の4通りで検討した。調整変数は性(男性・女性)、ボディ・マス・インデックス(kg/m²)、年齢(歳)、身体活動レベル(METs・時)、喫煙状況(非喫煙者、過去喫煙者、現在喫煙者)、教育歴(中学または高校、専門学校または短大、大学または大学院)、総エネルギー摂取量(kcal/日)とした。

(研究3) 2018年に日本の32都道府県に住む18~80歳の日本人成人2232人を対象に実施した全国規模の質問紙調査のデータを用いた。8つの食品選択の価値観(入手しやすさ、便利さ、健康、伝統、感覚的魅力、オーガニック、快適さ、安全性)[11]に加え、栄養知識[12]、料理技術[13]、食全般に関わる技能[13]、8つの食行動(空腹感、食物反応性、感情的な過食、食物の楽しみ、満腹感反応性、感情的な食欲不振、食べものの好き嫌い、食事の遅さ)[14]によって特徴づけられるフードリテラシーを評価した。超加工食品の摂取量は、簡易型食事歴法質問票(BDHQ)を使用して推定した。解析は男女別に行った。超加工食品の摂取量(g/1000kcal)と年齢(歳)、ボディ・マス・インデックス(kg/m²)、総エネルギー摂取量(kJ/日)、食品選択の価値観およびフードリテラシーの各スコアとの関連を、重回帰分析により評価した。

(研究4) 2016~2018年に日本の32都道府県に住む18~79歳の日本人成人2742人から得られた食事記録のデータを使用した。参加者は、8日間にわたって食べたり飲んだりしたものを全て計量して記録した。そして、記録されたすべての食品を研究者が加工レベル別に分類した。分類には、ノース

カロライナ大学チャペルヒル校の研究者らが開発した食品分類の枠組みを用いた(表 1)[8]。また、外食や惣菜などの家庭外で調理された料理を、①料理に含まれる個々の食材をそれぞれ加工レベル別に分類する場合(超加工食品をより少なく見積もるシナリオ)と、②すべて超加工食品に分類する場合(超加工食品をより多く見積もるシナリオ)の2通りで食品分類を行なった。各推定シナリオにおいて超加工食品の摂取量を推定し、個人的特性(年齢、性別、ボディ・マス・インデックス、世帯収入、教育歴、雇用形態、喫煙状況、身体活動量)との間に関連があるかどうかを調べた。

(研究 5) 残留農薬等の基準値が設定されている食品リストに記載された 313 個の食品分類名のそれぞれに日本標準食品成分表(七訂)の食品番号を付与した。まず各食品分類名について、該当する食品名が食品成分表にあるかどうかを検討した。しかし、食品リストと成分表では食品の名称や分類の仕方が異なるため、リストに記載されたすべての食品を成分表の食品番号に一对一で紐づけることが困難であった。そのため、ある食品分類名に該当する食品が食品成分表に 1 つ以上ある場合には、それらの食品番号を以下のいずれかに分類した:(食品リストの食品分類名に)①完全に当てはまる、②部分的にあてはまる、③判断できない。たとえば食品リストの「あひるの筋肉(食品分類コード 004002)」については、成分表の「かも・あひる・肉・皮つき・生(食品番号 11203)」と「かも・あひる・肉・皮なし・生(食品番号 11247)」を紐付けた。「かも・あひる・肉・皮つき・生(食品番号 11203)」の一部分(皮を除

いた部分)は「あひるの筋肉」であるため「②部分的にあてはまる」とした。一方、「かも・あひる・肉・皮なし・生(食品番号 11247)」はまさに「あひるの筋肉」であるとみなし、「①完全に当てはまる」とした。また、たとえば食品リストの「コーヒー豆(食品分類コード 050000)」に抽出液を含めるべきかどうか(部分的にあてはまると考えてよいかも含めて)判断が困難であったため、食品成分表に記載されている 6 つの食品、すなわち豆乳・豆乳飲料・麦芽コーヒー(食品番号 4054)、乳飲料・コーヒー(食品番号 13007)、ゼリー・コーヒー(食品番号 15088)、コーヒー・浸出液(食品番号 16045)、コーヒー・インスタントコーヒー(食品番号 16046)、コーヒー・コーヒー飲料・乳成分入り・加糖(食品番号 16047)を、③判断できない、とした。

(各研究における倫理面への配慮)

研究 1~4 は、ヘルシンキ宣言のガイドラインに従って実施された。東京大学医学部倫理委員会の承認を得ている。承認番号は以下の通りである。研究 1 と 2:10005 番、研究 3:12031 番、研究 4:11397 番。これらの研究では参加者全員から(研究 3 においては対象者が 20 歳未満の場合のみさらに参加者の親から)、書面によるインフォームド・コンセントを得た。研究 5 については人を対象としたデータを利用していないため倫理面での問題がない。

C. 研究結果

(研究 1) 1 日の総エネルギー摂取量に対して超加工食品が占める割合は、家庭外で調理された料理を料理レベルで分類した場合は 48.3%、食品レベルで分類した場合は

32.9%であり、料理レベルで分類した場合のほうが超加工食品の割合を大きく見積もることが分かった。また、食品または料理レベルの分類方法にかかわらず、超加工食品からの総エネルギー摂取量のうち、最も寄与割合が大きい食品群は、穀類およびでんぷん質の食品（パンや麺など）であった（図 1）。同様に、食品の分類方法にかかわらず、超加工食品からのエネルギー寄与割合が大きい集団ほど、Healthy Eating Index-2015 および Nutrient-Rich Food Index 9.3 の合計得点が低い、すなわち食事の質が低いことがわかった（図 2）。

（研究 2） 超加工食品の摂取重量、エネルギー摂取量、重量およびエネルギーの寄与割合のいずれも、リン・カリウム・ナトリウムの尿中排泄量との間に、有意な関連が見られなかった。

（研究 3） 男性では、調理技術と満腹感反応性のスコアがそれぞれ 1 標準偏差増加すると、超加工食品の摂取量がそれぞれ 22.1g/1000kcal (95%信頼区間:6.6-37.5)、15.4g/1000kcal (95%信頼区間:6.0-24.7) 増加することがわかった。女性では、年齢と食の安全性を重視する価値観および栄養知識のスコアが 1 標準偏差増加すると、超加工食品の摂取量が 16.4g/1000kcal (95%信頼区間:-23.4-9.3)、9.9g/1000kcal (95%信頼区間:-19.1-0.7)、11.1g/1000kcal (95%信頼区間:-17.0--5.3) だけ減少し、一方、満腹反応性スコアが 1 標準偏差増加すると、超加工食品の摂取量が 13.1g/1000kcal (95%CI:6.8-19.4) だけ増加することがわかった。

（研究 4） 1 日の総エネルギー摂取量に対して超加工食品が占める割合の平均値は、超加工食品をより多く見積もるシナリオでは 42.4%、超加工食品をより少なく見積もるシナリオでは 27.9%であった。また、シナリオにかかわらず、超加工食品からの総エネルギー摂取量に占める割合が最も大きい食品群は、穀類およびでんぷん質の食品（パンや麺など）であった（図 3）。さらに、超加工食品の摂取量と個人特性との関連に関しては、各シナリオで共通する結果が見出された。すなわち、総エネルギー摂取量のうち超加工食品が占める割合は、60~79歳の群に比べて18~39歳の群で統計的に有意に高く、過去に喫煙していた群および一度も喫煙したことのない群と比べて喫煙者群で統計的に有意に高いことが明らかになった（図 4）。

（研究 5） 食品リストに記載された 313 個の食品分類名のうち、食品成分表に該当する食品番号がない食品は 49 個あった。1 つの食品番号と紐付けられる食品分類名は 47 個あり、残りの 217 個は 2 つ以上の食品番号と紐付けられた。付与された食品番号が最も多い例として、食品分類コード 230000 の「魚介類」は 443 個の食品番号と結び付けられた。

D. 考察

研究 1 と研究 4 より、日本人成人において 1 日の総摂取エネルギー量のうち超加工食品から摂取するエネルギーの割合は、少なく見積もると 27.9%、多く見積もると 48.3% であることが明らかになった。諸外国における超加工食品からのエネルギー寄与割合は、食生活の違いだけでなく超加工食品の分類

方法や食事調査方法の違いによりばらつきがあるが、本研究で得られた値はイタリアより高く(17%) [15]、英国(53%) [16]やカナダ(54%) [17]、米国(59%) [21]より低い一方で、日本の小規模な先行研究(38% [18])や、ブラジル(24%) [19]、韓国(26%) [20]、チリ(29%) [21]、メキシコ(30%) [22]、フランス(36%) [23]、オーストラリア(39%) [24]などで行われた研究と同程度であった。

また、研究1において観察された、超加工食品の摂取量と食事の質との負の関連は、他の多くの国でも一貫して観察されている[4-7]。さらに超加工食品の摂取過多は、過体重や肥満、心血管疾患や脳血管疾患、メタボリックシンドローム、うつ病、死亡率などの健康上の不利益につながる可能性があるため[1-3]、注意を要する。

研究3および4では、超加工食品の摂取に関わる個々人の内的・外的要因を明らかにした。研究3では、食品選択の価値観や食品リテラシーに関するいくつかの因子が超加工食品の摂取と関連するとともに、関連する因子は男女で異なることが示唆された。これらの知見は、超加工食品の摂取に関する栄養政策を検討する際に重要であると考えられる。また、研究4の結果より、超加工食品の摂取量を減らすための介入戦略において、若年層と現在喫煙している人々をターゲットにすることが有効であるかもしれない。

研究5では、残留農薬等の基準値が設定されている食品リストに記載された食品分類名のうちおよそ6分の1が、食品成分表に記載された食品番号のいずれに当てはまらなかった。また、約7割の食品が2つ以上の食品番号と紐付けられた。1対1対応にならないのは、残留農薬等の基準値が設定され

ている食品リストと成分表で、食品の分類や名称が大きく異なるためと考えられる。ある食品番号を付与すべきか判断の難しい食品分類名も多かったため、食事データから残留農薬の摂取量を解析できるようにするためには今後さらなる検討が必要であると考えられる。

E. 結論

超加工食品は日本人の総エネルギー摂取量のうち4分の1から半分程度を占めており、日本人の食生活に一定程度寄与していることが示された。超加工食品が健康状態を悪化させる可能性があることを考えると、とくに若年者や喫煙者といった超加工食品の摂取割合が比較的大きい層を対象にした栄養教育が必要であるかもしれない。また、年齢や喫煙状況だけでなく、たとえば女性では栄養の知識などが超加工食品の摂取量と有意な関連がみられることから、栄養の知識をつけるなどの個々人の食品選択の価値観やフードリテラシーに応じた対策も有用だと考えられる。また、食事データから残留農薬の摂取量を解析できるようにするためには、現行の各食品分類名に食品成分表からどの食品番号を付与すべきかについて今後さらなる検討が必要であると考えられる。

参考文献

1. Pagliai G, Dinu M, Madarena MP, Bonaccio M, Iacoviello L, Sofi F. Consumption of ultra-processed foods and health status: a systematic review and meta-analysis. *Br J Nutr.* 2021;125:308-18.
2. Lane MM, Davis JA, Beattie S, Gomez-Donoso C, Loughman A, O'Neil A, et al.

- Ultraprocessed food and chronic noncommunicable diseases: a systematic review and meta-analysis of 43 observational studies. *Obes Rev.* 2021;22:e13146.
3. Taneri PE, Wehrli F, Roa-Diaz ZM, Itodo OA, Salvador D, Raeesi-Dehkordi H, et al. Association between ultra-processed food intake and all-cause mortality: a systematic review and meta-analysis. *Am J Epidemiol.* 2022;191:1323-35.
 4. Salome M, Arrazat L, Wang J, Dufour A, Dubuisson C, Volatier JL, et al. Contrary to ultra-processed foods, the consumption of unprocessed or minimally processed foods is associated with favorable patterns of protein intake, diet quality and lower cardiometabolic risk in French adults (INCA3). *Eur J Nutr.* 2021;60:4055-67.
 5. Vandevijvere S, De Ridder K, Fiolet T, Bel S, Tafforeau J. Consumption of ultra-processed food products and diet quality among children, adolescents and adults in Belgium. *Eur J Nutr.* 2019;58:3267-78.
 6. Liu J, Steele EM, Li Y, Karageorgou D, Micha R, Monteiro CA, et al. Consumption of ultraprocessed foods and diet quality among U.S. Children and adults. *Am J Prev Med.* 2022;62:252-64.
 7. Calixto Andrade G, Julia C, Deschamps V, Srour B, Hercberg S, Kesse-Guyot E, et al. Consumption of Ultra-Processed Food and Its Association with Sociodemographic Characteristics and Diet Quality in a Representative Sample of French Adults. *Nutrients.* 2021;13:682.
 8. Poti JM, Mendez MA, Ng SW, Popkin BM. Is the degree of food processing and convenience linked with the nutritional quality of foods purchased by US households? *Am J Clin Nutr.* 2015;101:1251-62.
 9. Krebs-Smith SM, Pannucci TE, Subar AF, Kirkpatrick SI, Lerman JL, Tooze JA, et al. Update of the Healthy Eating Index: HEI-2015. *J Acad Nutr Diet.* 2018;118:1591-602.
 10. Fulgoni VL, 3rd, Keast DR, Drewnowski A. Development and validation of the nutrient-rich foods index: a tool to measure nutritional quality of foods. *J Nutr.* 2009;139:1549-54.
 11. Lyerly JE, Reeve CL. Development and validation of a measure of food choice values. *Appetite.* 2015;89:47-55.
 12. Matsumoto M, Tanaka R, Ikemoto S. Validity and reliability of a general nutrition knowledge questionnaire for Japanese adults. *J Nutr Sci Vitaminol (Tokyo).* 2017;63:298-305.
 13. Lavelle F, McGowan L, Hollywood L, Surgenor D, McCloat A, Mooney E, et al. The development and validation of measures to assess cooking skills and food skills. *Int J Behav Nutr Phys Act.* 2017;14:118.
 14. Hunot C, Fildes A, Croker H, Llewellyn CH, Wardle J, Beeken RJ. Appetitive traits and relationships with BMI in adults: Development of the Adult Eating Behaviour Questionnaire. *Appetite.* 2016;105:356-63.

15. Ruggiero E, Esposito S, Costanzo S, Di Castelnuovo A, Cerletti C, Donati MB, et al. Ultra-processed food consumption and its correlates among Italian children, adolescents and adults from the Italian Nutrition & Health Survey (INHES) cohort study. *Public Health Nutr.* 2021;24:6258-71.
16. Adams J, White M. Characterisation of UK diets according to degree of food processing and associations with socio-demographics and obesity: cross-sectional analysis of UK National Diet and Nutrition Survey (2008-12). *Int J Behav Nutr Phys Act.* 2015;12:160.
17. Batal M, Johnson-Down L, Moubarac JC, Ing A, Fediuk K, Sadik T, et al. Sociodemographic associations of the dietary proportion of ultra-processed foods in First Nations peoples in the Canadian provinces of British Columbia, Manitoba, Alberta and Ontario. *Int J Food Sci Nutr.* 2018;69:753-61.
18. Koiwai K, Takemi Y, Hayashi F, Ogata H, Matsumoto S, Ozawa K, et al. Consumption of ultra-processed foods decreases the quality of the overall diet of middle-aged Japanese adults. *Public Health Nutr.* 2019;22:2999-3008.
19. da Silva DCG, Fiates GMR, Botelho AM, Vieira FGK, Medeiros KJ, Willecke RG, et al. Food consumption according to degree of food processing, behavioral variables, and sociodemographic factors: Findings from a population-based study in Brazil. *Nutrition.* 2022;93:111505.
20. Shim JS, Shim SY, Cha HJ, Kim J, Kim HC. Socioeconomic Characteristics and Trends in the Consumption of Ultra-Processed Foods in Korea from 2010 to 2018. *Nutrients.* 2021;13.
21. Cediel G, Reyes M, da Costa Louzada ML, Martinez Steele E, Monteiro CA, Corvalan C, et al. Ultra-processed foods and added sugars in the Chilean diet (2010). *Public Health Nutr.* 2018;21:125-33.
22. Marron-Ponce JA, Sanchez-Pimienta TG, Louzada M, Batis C. Energy contribution of NOVA food groups and sociodemographic determinants of ultra-processed food consumption in the Mexican population. *Public Health Nutr.* 2018;21:87-93.
23. Julia C, Martinez L, Alles B, Touvier M, Hercberg S, Mejean C, et al. Contribution of ultra-processed foods in the diet of adults from the French NutriNet-Sante study. *Public Health Nutr.* 2018;21:27-37.
24. Marchese L, Livingstone KM, Woods JL, Wingrove K, Machado P. Ultra-processed food consumption, socio-demographics and diet quality in Australian adults. *Public Health Nutr.* 2022;25:94-104.

F. 研究発表

1. 誌上発表

Shinozaki N, Murakami K, Masayasu S, Sasaki S. Highly Processed Food Consumption and Its Association with Anthropometric, Sociodemographic, and Behavioral Characteristics in a Nationwide Sample of 2742 Japanese Adults: An Analysis

Based on 8-Day Weighed Dietary Records.
Nutrients. 2023;15:1295.

2. 学会発表
なし

G. 知的財産権の出願・登録状況
なし

表 1. ノースカロライナ大学チャペルヒル校(UNC)の研究者が開発した分類システム

カテゴリー	サブカテゴリー	定義	食品の例
未加工／最小限の加工	なし	自然界に存在する食品固有の特性を変化させない、全くまたは極めて僅かな加工を加えた単一の材料からなる食品	牛乳、コーヒー豆、果物、野菜、卵、玄米、生クリーム、はちみつ、ハーブ、スパイス、こしょう
基本的な加工	加工された基本食材	物理的または化学的プロセスを用いて抽出または精製され、食品固有の特性を変化させることによって得られた単一の分離された食品成分	甘味料を加えていない、濃縮還元ではない果物ジュース、卵の白身、全粒粉、全粒粉パスタ、油、無塩バター、佐藤、メープルシロップ、塩
	基本的な保存または予備調理をするための加工	保存または予備調理を目的として物理的または化学的処理により加工されてはいるものの、単一の食品として存続する最小限に加工された食品	甘味料を加えていない、濃縮還元の果物ジュース、粉ミルク、インスタントコーヒー、甘味料が加えられていない缶詰めの果物や野菜や豆、味付けされていない缶詰の肉、精製小麦粉からできたパスタ、精製小麦粉、白米、サワークリーム、プレーンヨーグルト
中程度の加工	風味づけのための中程度の加工	風味を向上させる目的で風味添加物を添加した最小または中程度の加工を施した単一食品で、元の植物・動物素材と直接認識することができるもの	甘味料が加えられた／風味付けされた果物や野菜のジュース・お茶・豆乳・缶詰の果物、ジャム、ポテトチップス、ベーコン、ハム、甘いコーンフレーク、チーズ、甘いヨーグルト、有塩バター
	中程度に加工された穀物製品	全粒粉に水、塩、イーストを加えて作られた穀物製品	全粒粉のパンやトルティーヤ、クラッカー
高度な加工	高度に加工された食材	工業的に製造された複数の食材の混合物で、元の植物・動物素材が分からなくなる程度まで加工し、添加物として摂取されるもの(調味料、ディップ、ソース、トッピング、または混合料理の具材)	トマトソース、サルサ、パン粉、マーガリン、ショートニング、ホットケーキシロップ、人工甘味料、ケチャップ、ソース
	高度に加工された独立アイテム	工業的に製造された複数の食材の混合物で、もはや元の植物・動物源として認識できない程度に加工され、通常、添加物として摂取されないもの	炭酸飲料、酒、スポーツドリンク、エナジードリンク、調味済みのポテトサラダ、ソーセージ、ホットドッグ、スパム、精製小麦粉で作られたパンやトルティーヤ、アイスクリーム、飴、チョコレート

参考文献 1 の表 1 から作成。

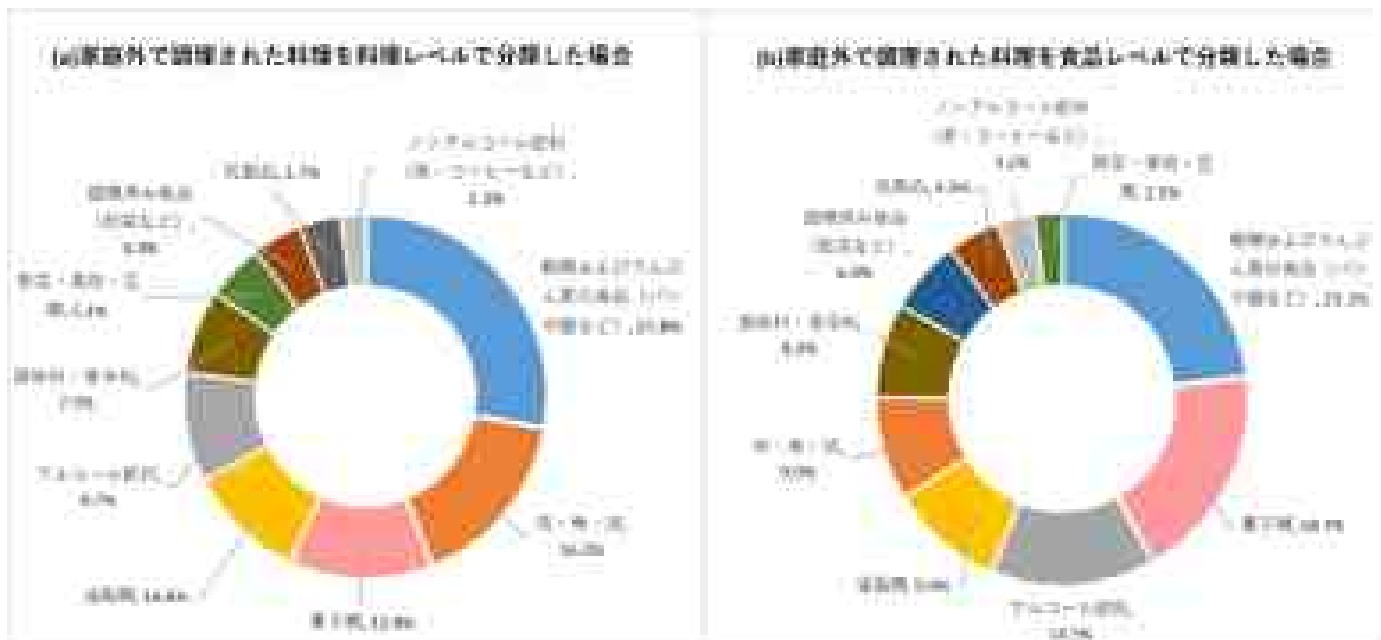


図1 日本人成人 388 人における、超加工食品からの総エネルギー摂取量に対する各食品群の寄与割合。(a) 料理レベルの分類では、家庭外で調理された料理(外食や惣菜など)は食材まで分解せずに料理そのものを加工レベル別に分類した。(b) 食品レベルの分類では、料理を食材に分解して分類した。

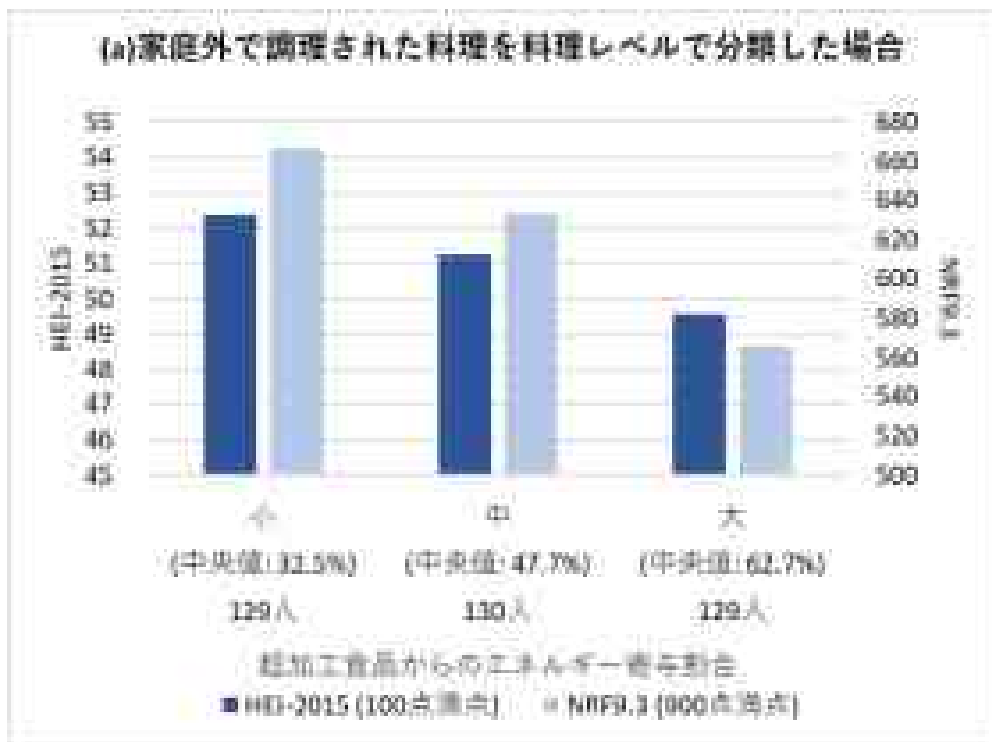


図2 超加工食品のエネルギー寄与割合によって研究参加者を3群に分けたときの、各群の食事の質のスコア
 各群の括弧内の数値は超加工食品からのエネルギー寄与割合の中央値を示す。

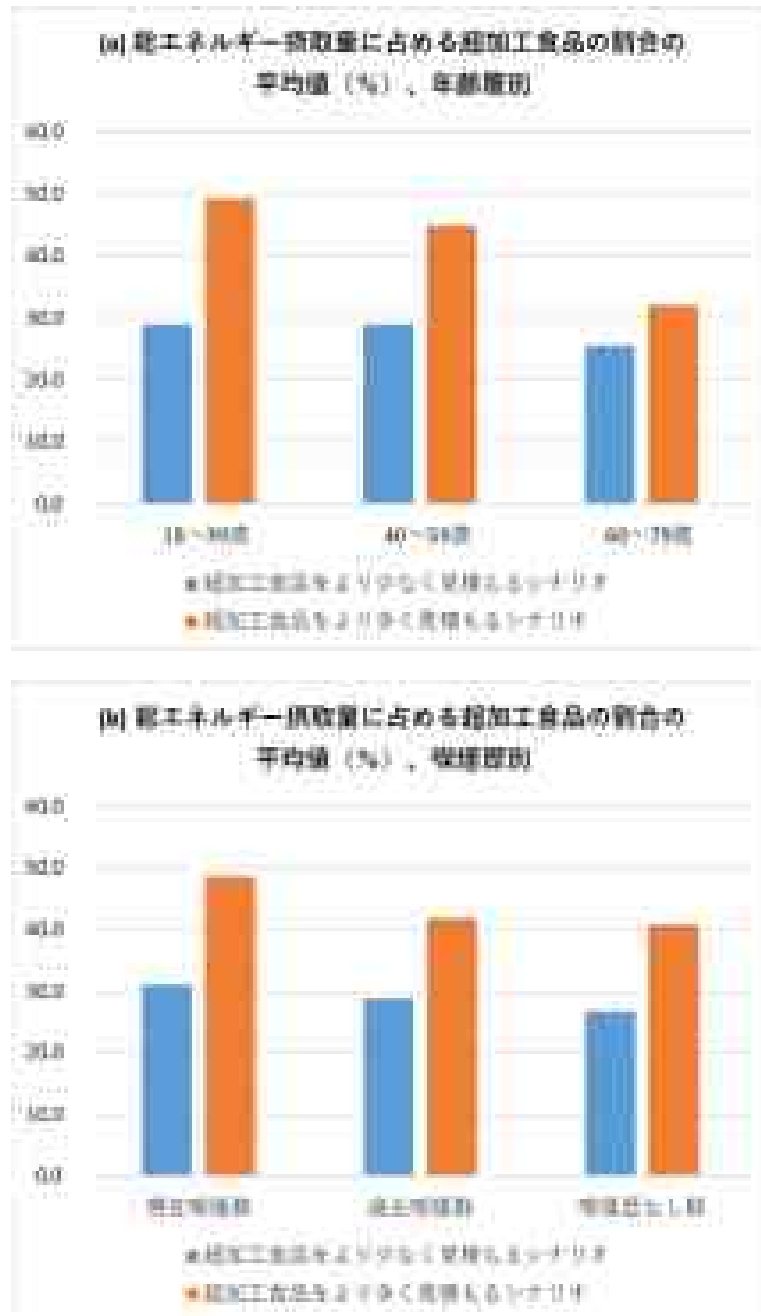


図4 総エネルギー摂取量に占める超加工食品の割合の平均値

(a) 年齢層別の結果。60～79歳に比べて、18～39歳では、総エネルギー摂取量のうち超加工食品が占める割合が統計的に有意に高かった。(b) 喫煙状況別の結果。過去に喫煙していた群および一度も喫煙したことのない群と比べて、喫煙者群では、総エネルギー摂取量のうち超加工食品が占める割合が統計的に有意に高かった。これらの結果は、個人特性を調整後も一貫して観察された。

厚生労働科学研究費補助金(食品の安全確保推進研究事業)
加工食品の輸出拡大に向けた規格基準設定手法の確立のための研究
分担報告書 (令和4年度)

調理加工係数のデータベースの構築

研究分担者 吉池 信男 青森県立保健大学大学院健康科学研究科 教授

研究要旨

食品からの残留農薬等の曝露量をより精密に推定するための食品データベース作成を目的として、日本食品標準成分表 2020 年版(八訂)に掲載されている食品のうち、「18 群:調理済み流通食品群」(50 食品)を除く 2428 食品について調理加工係数を推定した。まず検討する食品を、生鮮食品、調理後食品、加工食品に分けた。調理後食品については、調理による重量変化率から調理加工係数を推定した。加工食品については、乾燥食品、塩蔵品、発酵食品、原材料を組み合わせることができる食品に分けた上で、調理加工係数の推定方法を考案した。その結果、調理後食品 487 食品、加工食品 908 食品に関して調理加工係数を推定することができた。それらの調理加工係数をデータベース化して、算定根拠とともに [GitHub](#) にて公開し、随時更新を行う予定である。

研究協力者

小山達也(青森県立保健大学)

A. 研究目的

食品には、栄養成分の他に残留農薬などの有害物質が含まれ、それらの食事からの曝露量を正確に推測することは、食の安全を確保していく上で重要である。近年の食生活の変化により、生鮮食品の消費量は減少し、加工食品の消費量は増加する傾向にある。そのため、生鮮食品だけでなく、複雑な加工を経て生産・流通される食品を含めて、残留農薬などの曝露量を推定することが重要となってくる。

当該集団における平均的な曝露量を調べる手段としては、大規模集団を対象として実施された食事調査(例:国民健康・栄養調査)の結果を基に、マーケットバスケット方式

により、市中に流通する食品を買い上げ、分析サンプルを調整し、農薬等の化学物質の測定を行う方法がある。しかし、この方法では、平均的な現状の推定は可能であるが、多食者などを含めた分布の推定や、残留基準値や ADI などを食品中の濃度として仮定した各種シナリオにおける曝露評価を行うことはできない。

そこで食事調査で得られた摂取量データを基に、残留農薬などの曝露評価を行う必要があるが、その精密化のためには、加工を経て生産・流通する食品における調理加工係数の算定とデータベース化が必要である。

本研究では、日本食品標準成分表 2020

年版(八訂)¹⁾に掲載されている食品について、調理加工係数を推定する方法を考案し、それに基づき算出した調理加工係数に関するデータベースを作成し、その根拠資料とともに公開したので報告する。

B. 研究方法

1) 対象食品

本研究で対象とする食品は、日本食品標準成分表 2020 年版(八訂)に掲載されている食品のうち、「18 群:調理済み流通食品群」(50 食品)を除く 2428 食品とした。「調理済み流通食品群」を除外した理由は、この群に含まれる食品数は、日本食品標準成分表の改定ごとに充実されてはいるが、市中に流通する多種多様な調理済み食品のごく一部のみがカバーされており、さらに成分表上で掲載されている栄養素が限られている。そのため、国民健康・栄養調査をはじめ日本国内で実施される栄養摂取状況調査においては、この群を除外した食品を組み合わせ対象者の食事を把握・評価することが多いためである。

その結果、対象とした食品を、①未調理・未加工の食品、②調理後食品 (cooked foods)、③加工食品 (raw primary commodity (RPC) derivatives) に分類した。なお、ここでの調理は、水煮、ゆで、炊き、蒸し、電子レンジ調理、焼き、油いため、ソテー、素揚げ、天ぷら、フライおよびグラッセの加熱調理と、水さらし、水戻しの非加熱調理である。

2) 調理後食品における調理加工係数の推定方法

調理後食品の調理加工係数は、日本食品標準成分表に掲載されている調理による

重量変化率、揚げ物における衣の割合及び脂質量の増減、いため物における脂質量の増減をもとに推定した。

3) 加工食品における調理加工係数の推定方法

加工食品の成分変化から、①乾燥食品 (dried foods)、②塩蔵品 (salted foods)、③発酵食品 (fermented foods)、④原材料を組み合わせてできる食品 (mixed foods (other foods that multiple ingredients are mixed, excluding dried, salted and fermented ones)) に分けて、調理加工係数を推測した。

① 乾燥食品 (43 食品)

原材料が 1 つの食品で、乾燥する前と乾燥した後のいずれも日本食品標準成分表に掲載されている食品を「乾燥食品」に分類した。乾燥前後の水分の重量に着目し、乾燥により水分が減少すると考え、乾燥前の食品の水分量と乾燥後の食品 (= 乾燥食品) の水分量から、乾燥食品の原材料 (= 乾燥前の食品) の重量、すなわち調理加工係数を推定した。

例: あんず 100g の水分は 89.8g、乾燥あんず 100g の水分は 16.8g であることから、乾燥あんず 100g を作るのに必要なあんずは、

$$\frac{100 - 16.8}{100 - 89.8} \times 100 = 815.7\text{g}$$

と求まる。

② 塩蔵品 (32 食品)

調理加工係数の算定方法に関して、以下の様に分類した。

- 原材料が 1 つと食塩からなる食品 (22 食品)
- 原材料が 1 つで食塩と米ぬかから作られる「ぬかみそ漬」(6 食品)
- 原材料が 1 つで食塩とみそから作られる

「みそ漬」、原材料が 1 つで食塩と酢から作られる「酢漬」(1 食品)

- d) 原材料が 1 つで食塩と酢、砂糖から作られる「甘酢漬」(4 食品)

上記の a)~e)について、以下のように調理加工係数を推定した。

- a) 塩蔵前後の水分の重量と食塩の重量をもとに推定した。すなわち、塩蔵の過程で脱水し、水分が減少し、食塩が添加されると考えた。

例:きゅうり 100g の水分は 95.4g、きゅうり・塩漬 100g の水分は 92.1g、食塩相当量は 2.5g であることから、きゅうり・塩漬 100g を作るのに必要なきゅうりは、

$$\frac{100 - 2.5 - 92.1}{100 - 95.4} \times 100 = 117.4\text{g}$$

と求まる。

- b) むかみそ漬:原材料と食塩の重量は、原材料が 1 つで食塩からなる塩蔵品と同様に推測し、米ぬかの重量はむかみそ漬のビタミン B₁ の重量から推測した。

例:きゅうり 100g の水分は 95.4g、きゅうり・むかみそ漬 100g の水分は 85.6g、食塩相当量は 5.3g であることから、きゅうり・むかみそ漬 100g を作るのに必要なきゅうりは、

$$\frac{100 - 5.3 - 85.6}{100 - 95.4} \times 100 = 197.8\text{g}$$

と求まる。

きゅうり 100 g のビタミン B₁ は 0.03 mg、きゅうり・むかみそ漬 100 g のビタミン B₁ は 0.26 mg、米ぬか 100 g のビタミン B₁ は 3.12 mg

であることから、きゅうり・むかみそ漬の米ぬかは

$$\left(0.26 - \frac{100(100 - 5.3 - 85.6)}{100 - 95.4} \times \frac{0.03}{100}\right) \times \frac{100}{3.12} = 6.4\text{g}$$

と求まる。

- e) みそ漬:原材料と食塩の重量は、原材料が 1 つで食塩からなる塩蔵品と同様に推測し、みその重量はみそ漬のたんぱく質の重量から推測した。

例:みそ漬の主な原材料は、だいこん・根・皮むき、淡色辛みそ、砂糖、食塩である。大根の水分は 94.6%で、みそ漬の水分は 67.3%、食塩 11.2%であることから、みそ漬 100g を作るのに必要な大根は 398.1g である。

みそ漬で増加したたんぱく質がみそに由来とすると、大根 100g のたんぱく質は 0.4g、みそ漬 100g のたんぱく質は 4.5g、みそ 100g のたんぱく質は 12.5g であるから、みそ漬のみそは

$$\left(4.5 - \frac{100(100 - 11.2 - 67.3)}{100 - 94.6} \times \frac{0.4}{100}\right) \times \frac{100}{12.5} = 23.3\text{g}$$

である。

みそ漬で増加した炭水化物のみそと砂糖に由来とすると、大根 100g の炭水化物は 4.1g、みそ漬 100g の炭水化物は 16.3g、みそ 100g の炭水化物は 21.9g、砂糖 100g の炭水化物は 99.3g であることから、みそ漬のみそは

$$\left(16.3 - \frac{100(100 - 11.2 - 67.3)}{100 - 94.6} \times \frac{0.4}{100} - 23.26 \times \frac{21.9}{100}\right) \times \frac{100}{99.3} = 11.3\text{g}$$

である。

みそ漬で増加した食塩相当量がみそと食塩に由来とすると仮定し、大根 100g の食塩相当量は 0g、みそ漬 100g の食塩相当量は 11.2g、みそ 100g の食塩相当量は 12.4g、食塩 100g の食塩相当量は 99.5g であることから、みそ漬の食塩は

$$\left(16.3 - \frac{100(100 - 11.2 - 67.3)}{100 - 94.6} \times \frac{0.0}{100}\right) - \left(16.3 - \frac{100(100 - 11.2 - 67.3)}{100 - 94.6} \times \frac{0.4}{100} - 23.26 \times \frac{21.9}{100}\right) \times \frac{100}{99.3} \times \frac{100}{99.5} = 8.3 \text{ g}$$

と求まる。

d) 酢漬：原材料と食塩の重量は、原材料が1つで食塩からなる塩蔵品と同様に推測し、酢の重量は酢漬の炭水化物の重量から推測した。

例：酢漬の主な原材料は、しょうが、穀物酢、食塩である。しょうがの水分は 91.4%で、酢漬の水分は 88.2%、食塩は 7.1%であることから、酢漬 100g を作るのに必要なしょうがは 54.6g である。酢漬で増加した炭水化物が酢に由来とすると、しょうが 100g の炭水化物 6.6g、酢漬 100g の炭水化物 4.0g、酢 100g の炭水化物 2.4g であるから、酢漬の酢は

$$\left(4.0 - \frac{100(100 - 7.1 - 88.2)}{100 - 91.4} \times \frac{6.6}{100}\right) \times \frac{100}{2.4} = 16.4 \text{ g}$$

と求まる。

e) 甘酢漬：原材料と食塩の重量は、原材料が1つで食塩からなる塩蔵品と同様に推測し、酢と砂糖の重量は甘酢漬の炭水化物としよ糖の重量から推測した。

例：甘酢漬の主な原材料は、しょうが、塩、穀物酢、砂糖（上白糖）である。しょうがの水分は 91.4%で、甘酢漬の水分は 83.9%、食塩 3.0% であるから、甘酢漬 100g を作るのに必要なしょうがは 152.3g である。穀物酢 100g のしよ糖が 0g であるため、甘酢漬で増加したしよ糖が砂糖に由来とすると、しょうが 100g のしよ糖が 0.1g、甘酢漬 100g のしよ糖が 5.3g、砂糖 100g のし

よ糖が 97.9g であることから、甘酢漬の砂糖は

$$\left(5.3 - \frac{100(100 - 3.0 - 83.9)}{100 - 91.4} \times \frac{0.1}{100}\right) \times \frac{100}{97.9} = 5.3 \text{ g}$$

となり、甘酢漬の酢の量は、砂糖の量の 2 倍であるから、酢の量は

$$5.3 \times 2 = 10.6 \text{ g}$$

と求まる。

③ 発酵食品 (30 食品)

ここでの発酵食品は、アルコール発酵や酢酸発酵により作られ、日本食品標準成分表にアルコールの重量や酢酸の重量が掲載されている食品である。これらの発酵により、原材料中の炭水化物の一部は、アルコール（エタノール）や酢酸に変化するが、アルコールや酢酸を作るのに必要なブドウ糖の量は知られているため、その値と原材料および発酵食品の炭水化物の重量を用いて調理加工係数を推定した。

例：ぶどう糖 1 kg からアルコール 0.42 kg が作られることから、アルコール 1 kg を作るのに必要なぶどう糖は $1/0.42=2.38\text{g}$ となる。日本酒の原材料は精白米で、日本酒 100g 中の炭水化物、アルコールはそれぞれ 12.3g、2.5g であり、精白米 100g 中の炭水化物は 83.1g であるので、日本酒 100g を作るのに必要な精白米は

$$12.8 \times 2.38 \times 100/83.1 + 2.5 \times 100/83.1 = 39.7\text{g}$$

と求まる。

④ 原材料を組み合わせてできる食品 (897 食品)

原材料を組み合わせてできる食品には、日本食品標準成分表に原材料配合比が掲載されている食品 (258 食品) と掲載されてい

ない食品(639食品)とがある。日本食品標準成分表に原材料配合比が掲載されている食品は、その配合比を用いて調理加工係数を推定した。

原材料配合比が掲載されていない食品は、一部の栄養成分は加工により変化しないと仮定し、(連立)方程式により調理加工係数を推定した。(連立)方程式に用いる栄養素は、加工によって変化しないと考えられること、原材料の成分含有率が多い栄養成分を中心に選定した。

例:うどんの原材料は、小麦粉と食塩である。小麦粉 100g 中の炭水化物、食塩相当量はそれぞれ、75.1g、0g であり、食塩 100g 中の炭水化物、食塩相当量はそれぞれ 0g、99.5g である。また、うどん 100g 中の炭水化物、食塩相当量はそれぞれ 56.8g、2.5g である。したがって、うどん 100g を作るのに必要な小麦粉、食塩の量をそれぞれ x (g)、 y (g) とすると

$$\frac{1}{100} \begin{bmatrix} 75.1 & 0 \\ 0 & 99.5 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 56.8 \\ 2.5 \end{bmatrix}$$

が成り立ち、これを解いて

$$x=75.6, y=2.5$$

と求まる。

C. 研究結果及び考察

日本食品標準成分表 2020 年版(八訂)に掲載されている 2478 食品のうち、調理済み流通食品群に該当する 50 食品を除外した 2428 食品について、調理加工係数の推定を試みた。928 食品(38%)が未調理・未加工の食品、487 食品(20%)が調理後食品、1013 食品が加工食品であった。

1013 の加工食品のうち、乾燥食品に該当する食品が 43 食品、塩蔵品に該当する食品が 35 食品、発酵食品に該当する食品が

40 食品であった。また、原材料を組み合わせてできる食品で日本食品標準成分表に原材料配合比が掲載されている食品が 258 食品、掲載されていない食品が 637 食品であった。

原材料を組み合わせてできる食品で日本食品標準成分表に原材料配合比が掲載されていない食品のうち、日本食品標準成分表に原材料が掲載されていない、原材料の食品が多すぎる、加工工程が複雑であることにより、105 食品は調理加工係数を推定することができなかった。

本研究で推測した調理加工係数の限界として、2 点考えられる。まず、日本食品標準成分表に掲載されている栄養成分値を用いて推測したことである。そのため、加工食品の原材料となる食品を日本食品標準成分表に掲載されている食品から選択したが、加工食品に用いられる品種とは異なっている可能性がある。品種が異なることで、栄養成分値が異なり、それに伴い調理加工係数の値が異なってくる可能性がある。また、組み合わせてできる食品で原材料配合比が掲載されていない食品は、加工により栄養成分値が変化しないと考えられる栄養成分を用いて計算していることである。計算に用いる栄養成分の選定についても検討する必要がある。

欧州食品安全機関(European Food Safety Authority; EFSA)は raw primary commodity model を提唱し、加工食品の調理加工係数を示している。今後は、我々が推定した調理加工係数と欧州食品安全機関が提唱している調理加工係数について、推定根拠も含め比較及び検証する必要がある。

本研究で推測した調理加工係数および算

定根拠に関して、日本語と英語版を作成し、ソフトウェアのプラットフォームである **GitHub** にアップロードする予定である。外部者からの指摘等を受け調理加工係数の修正を行う必要が生じた場合は、修正内容を記載の上、随時更新を行う予定である。

D. 結論

日本食品標準成分表 2020 年版(八訂)に掲載されている食品のうち、調理済み流通食品群を除く 2428 食品について、調理加工係数の推測を行った。加工食品の調理加工係数の推測方法は、①乾燥食品、②塩蔵品、③発酵食品、④原材料を組み合わせてできる食品(①～③を除く食品)に分けて、それぞれの方法を検討した。

推測した調理加工係数は策定根拠とともに **GitHub** にアップロードしオンライン上で閲覧できるようにした。日本食品標準成分表に原材料が記載されていない食品、原材料の食品数が多すぎる食品、加工工程が複雑な食品については調理加工係数を推測することができなかった。これらの食品の調理加工係数をどのように決定するかは今後の課題である。

参考文献

1. 文部科学省 科学技術・学術審議会資源調査分科会編：日本食品標準成分表 2020 年版(八訂)(2021)全国官報販売表同組合、東京
2. 酢酸金研究会編：酢の機能と科学(2012)朝倉書店、東京

E. 研究発表

誌上発表

なし

学会発表

小山達也、中村公亮、吉池信男：日本食品標準成分表に掲載されている加工食品の原材料配合比を推測する方法。日本食品衛生学会。2022. 長崎

F. 知的財産権の出願・登録状況

なし

厚生労働科学研究費補助金（食品の安全確保推進研究事業）
加工食品の輸出拡大に向けた規格基準設定手法の確立のための研究
分担報告書（令和4年度）

加工係数予測モデルの開発

研究分担者 山崎 由貴 国立医薬品食品衛生研究所食品部第五室 主任研究官

研究要旨

生鮮食品から加工食品への加工過程における残留濃度の変化率、すなわち加工係数 (processing factor, PF) を把握することは、残留農薬のリスク管理及び評価の双方において重要である。しかしながら、PF の算出には、実圃場での作物栽培と農薬散布、商業的な加工方法を模した食品の加工、作物及び加工食品における残留濃度分析等を行う必要があり、多大な費用、時間及び手間を要する。そこで本研究では、農薬の物性値から PF を予測可能な新たな手法を開発することを目的とした。本年度は、CODEX 委員会のリスク評価主体である FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議 (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Specifications, JMPR) の PF データ及び本研究で実施したトマト加工試験の PF データを解析することにより、トマトの juice, wet pomace 及び dry pomace における PF と農薬の物性値との関連性を明らかにした。次いで、PF と相関が認められた農薬の物性値を説明変数として、正則化回帰法 elastic net を用いた PF 予測モデルを確立した。トマト加工試験の PF データを基に確立した PF 予測モデルの予測性能を評価した結果、予測値が実測値の 2 倍以内の値を示す農薬の割合は、訓練データ用の農薬 20 品目で 80~95%、テストデータ用の農薬 3 品目で 100%を示した。以上の結果より、本研究で開発した PF 予測モデルは、多重共線性を回避した上で、一定の精度をもって PF を予測可能であることが示唆された。

研究協力者：

柏原奈央（国立医薬品食品衛生研究所）

A. 研究目的

農産物は、生鮮食品として生で摂取されるだけでなく、その多くが加工食品として消費される。生鮮食品中に残留する農薬は、加工食品への加工過程で残留濃度が増減する。その変化を表すのが、加工食品における農薬の残留濃度を未加工の

作物 (raw agricultural commodity, RAC) における残留濃度で除して算出される係数、加工係数 (processing factor, PF) である (式 1) [1, 2]。

$$PF = \frac{\text{加工食品における残留濃度}}{\text{RAC における残留濃度}} \quad \dots \text{式 1}$$

PF が 1 よりも小さければ、加工食品における農薬の残留濃度が RAC における残留濃度よりも低いこと、すなわち、加工により残留濃度が減少したことを表す。反対に、PF が 1 よりも大きければ、加工食品における農薬の残留濃度が RAC における残留濃度よりも高いこと、すなわち、加工により残留濃度が増加したことを表す。

PF は、残留農薬のリスク評価に用いられている。CODEX 委員会のリスク評価主体である国際連合食糧農業機関 (Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO) / 世界保健機構 (World Health Organization, WHO) 合同残留農薬専門家会議 (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues, JMPR) による残留農薬のリスク評価においては、RAC における作物残留試験の残留濃度中央値 (supervised trials median residue, STMR) 及び最高残留濃度 (highest residue, HR) に PF を乗じ、加工食品における残留濃度中央値 (STMR-processing, STMR-P) 及び最高残留濃度 (HR-processing, HR-P) を推定することにより、より精密な暴露評価を行うことが求められている [1]。

PF は、加工食品における残留農薬のリスク管理にも用いられている [2,3]。通常、農薬の使用基準が定められている作物については、当該作物に残留基準を設定し、基準に適合するか否かを判断する。一方、加工食品については、一部の加工食品を除き、残留基準が設定されていない場合が多い。我が国においては、残留基準の設定がない加工食品については、ポジティブリスト制度のもと、一律基準 (0.01

ppm) による規制の対象となるのが原則である。ただし、加工食品の原材料が食品規格に適合していれば、その加工食品についても農薬の残留濃度によらずに食品規格に適合するものとして取り扱うこととしている [4]。すなわち、原材料となる作物における農薬の残留濃度を基に、加工食品の基準適合及び違反を判断することになる。このような場合においては、加工食品の残留濃度を分析し、PF を用いて原材料作物の残留濃度を推定することが必要となる。

上に述べた通り、PF は、残留農薬のリスク評価及びリスク管理の双方において不可欠なパラメーターである。その重要性から、EU においては、データの質に一定のクライテリアを定めた上で、大規模な PF データベースを構築する試みもなされている [5,6]。

通常、PF を算出するためには、加工試験 (processing study) と呼ばれる試験が行われる [2]。加工試験では、実圃場での作物栽培と農薬散布、商業的な加工方法を模した食品の加工、及び作物及び加工食品における残留濃度分析が求められることから、試験に際しては、多大な費用、時間及び手間を要する。また、分析法の妥当性評価や加工食品における農薬の安定性試験等、得られた PF 値の質を担保するために求められるデータも多い。何らかの方法で PF を予測することができれば、残留農薬のリスク評価及びリスク管理の一助となると考えられる。

加工食品としては、juice, jam, puree, paste, pomace, oil 等の様々な形態が挙げられるが、加工過程で残留濃度が減少する

ものと増加するものに大別される。例えば juice においては、一般的にその加工過程で農薬が減衰することが知られている。一方、oil においては、その加工過程で農薬が濃縮され、PF が 300 以上と著しい高値を示す例もある [2]。また、PF は農薬のオクタノール/水分配係数 (octanol/water partition coefficient, K_{ow})、水への溶解性 (water solubility, W_s)、揮発性、加水分解性、熱分解性等の農薬の物理化学的性質に依存する可能性が示されている [7-14]。

そこで本研究では、農薬の物理化学的性質に基づいて PF を推定可能な PF 予測モデルを開発することを目的とした。トマトの加工食品である juice, wet pomace 及び dry pomace を対象とし、PF 及び農薬の物性値との関連性について詳細に解析した上で、正則化回帰法 elastic net による PF 予測モデルの構築を行った。

B. 研究方法

1. JMPR の PF データ収集

1) PF データの取得

FAO のホームページ [15] より、1975 年から 2022 年までに公開された JMPR の評価書 (Evaluation) 及び報告書 (Report) 1740 点を入手した (最終確認日: 2023 年 2 月 3 日)。

入手した評価書及び報告書のうち、トマトの juice, wet pomace 及び dry pomace の加工係数について報告のある農薬を選択し、各評価書及び報告書より PF データを収集した。PF データの収集は、PF 及び各加工食品名の表記ゆれを考慮した上で行った。すなわち、PF については、「processing factor」に加えて「reduction

factor」、「transfer factor」、「concentration factor」等のデータを収集した。また、juice においては「tomato juice」、「pasteurized juice」、「raw juice」等のデータを、wet pomace においては「strain rest」、「pomace, wet」等のデータを、dry pomace においては「dried pomace」、「pomace, dry」等のデータをあわせて収集した。

本研究では、圃場試験 1 回につき 1 つの PF データを収集した。すなわち、同条件で栽培した農産物について複数回の加工試験が行われている場合には、各加工試験の PF の平均値をデータとして収集した。なお、同一圃場内で収穫前日数が異なる PF が複数示されている場合には、別データとして取り扱うこととした。

2) PF データのクレンジング

収集した PF データのうち、農薬の規制対象に代謝物が含まれる場合には、親化合物の PF のみを解析対象とした。RAC 及び加工食品の双方において親化合物の残留が認められない一方、代謝物が検出され、かつ代謝物の物性値が明らかとなっている場合には、代謝物の PF データを解析対象とした (benomyl)。また、RAC における残留濃度が定量限界未満のデータについては解析対象外とした。

2. トマト加工試験

トマトに農薬を散布し、商業的な加工を模した加工方法でトマトの juice, wet pomace 及び dry pomace を調製した。なお、本試験は加工試験に関する経済協力開発機構 (Organization for Economic Cooperation and Development, OECD) ガイドライン [2] に準じて行った。

1) 農薬の選定

本加工試験の対象農薬として、我が国においてトマトに基準値が設定されており、かつ LC/MS による農薬等の一斉試験法I(農産物) [16] の対象化合物のうち、 $\log K_{ow}$ が -0.13 から 5.55、 W_s が 0.0015 から 26,000 mg/L と幅広い物性を示す農薬 23 品目を選定した (Table 1)。次いで、選定した 23 品目について、 $\log K_{ow}$ が 2 未満を示すもの (7 品目)、2 以上 4 未満を示すもの (8 品目)、4 以上を示すもの (8 品目) の 3 群に分類し、各群から 1 品目を無作為に選出した。選出した boscalid, clothianidin 及び fenpyroximate の 3 品目をテストデータ用の農薬とし、その他の 20 品目を訓練データ用の農薬とした。

2) トマトの栽培及び農薬散布

圃場におけるトマトの栽培及び農薬の散布は、一般社団法人日本植物防疫協会に委託した。試験には、対象農薬の防除履歴のないトマト (CF ハウス桃太郎) を用いた。定植後、週に 1-2 回程度、点滴灌水用チューブを用いて 4,000-6,000 L/10 a 灌水した。

1 区画あたり 1.5 m × 10.0 m × 2 畝の試験区を 4 区画用意し、それぞれ無処理区、処理区 A、B 及び C とした。各試験区におけるトマトの株数は 80 株であった。また、散布時の作物ステージは草丈 170 cm の収穫期であった。各処理区に散布機 (MSB1100Li, 丸山製作所) 及びノズル (狭角コーンノズル, 丸山製作所) を用いて農薬を散布した。散布回数はいずれも 2 回、散布間隔は 7 日とした。加工試験においては、加工食品で定量可能な残留濃度を得るために、農薬使用基準よりも多

量の農薬を適用することが推奨されている [2]。このことから本試験では、農薬使用基準の最小希釈倍数の 1/3 の倍数、すなわち農薬使用基準の 3 倍の濃度の薬液を散布することとした。また、各農薬の使用基準における散布液量は、metalaxyl-M では 100-400 L/10 a、その他の農薬では 100-300 L/10 a 又は 150-300 L/10 a と定められていることから、多くの農薬の最大散布液量とほぼ同等の 280 L/10 a とした。すなわち、本試験においては、metalaxyl-M については農薬使用基準の 2.1 倍量を、その他の農薬については農薬使用基準の 2.8 倍量を散布した。

本試験では、複数の農薬を同時に、かつ農薬使用基準よりも高濃度で散布することにより、作物に毒性が現れる可能性が考えられた。そこで、選定した農薬 23 品目を 3 つのグループに分割し、処理区 A、B 及び C にそれぞれ散布した。処理区 A には、アクタラ顆粒水溶剤 [10.0% thiamethoxam 水溶剤、シンジェンタジャパン (東京)]、アドマイヤー水和剤 [10.0% imidacloprid 水和剤、バイエルクロップサイエンス (東京)]、バリアード顆粒水和剤 (30.0% thiacloprid 水和剤、バイエルクロップサイエンス)、アミスター 20 フロアブル (20.0% azoxystrobin 水和剤、シンジェンタジャパン)、シグナム WDG (6.7% pyraclostrobin / 26.7% boscalid 水和剤、BASF アグロ)、カスケード乳剤 [10.0% flufenoxuron 乳剤、BASF アグロ (東京)]、フェニックス顆粒水和剤 [20.0% flubendiamide 水和剤、日本農薬 (東京)] を、処理区 B にはアフェットフロアブル [20.0% penthiopyrad 水和剤、三井化学アグ

ロ (東京)]、ベトファイター顆粒水和剤 [24.0% cymoxanil / 10.0% benthiavalicarb-isopropyl 水和剤、日本曹達 (東京)]、ダントツ水溶剤 [16.0% clothianidin 水溶剤、住友化学 (東京)]、モスピラン顆粒水溶剤 (20.0% acetamiprid 水溶剤、日本農薬)、ライメイフロアブル [17.7% amisulbrom 水和剤、日産化学 (東京)]、プレバソフロアブル 5 [5.0% chlorantraniliprole 水和剤、エフエムシー・ケミカルズ (東京)]、マッチ乳剤 (5.0% lufenuron 乳剤、シンジェンタジャパン) を、処理区 C にはトリフミン水和剤 (30.0% triflumizole 水和剤、日本曹達)、レーバスフロアブル (23.3% mandipropamid 水和剤、シンジェンタジャパン)、アグロスリン水和剤 (6.0% cypermethrin 水和剤、住友化学)、ニマイバー水和剤 (25.0% diethofencarb 水和剤、住友化学)、ランマンフロアブル [9.4% cyazofamid 水和剤、石原バイオサイエンス (東京)]、ダニトロンフロアブル (5.0% fenpyroximate 水和剤、日本農薬)、フォリオゴールド (3.3% metalaxyl-M 水和剤、シンジェンタジャパン) を散布した。分析対象の 23 品目以外にも、ニマイバー水和剤には 25.0% benomyl が、フォリオゴールドには 32.0% chlorothalonil が含まれていたが、両化合物は LC/MS による農薬等の一斉試験法I (農産物) の分析対象化合物でないことから、本試験では分析対象外とした。

農薬の最終散布から 3 日後に、各処理区より 20–22 個、重量として 3.2–3.3 kg のトマト検体を収穫した。検体の輸送及び保管は 4°C で行った。

3) トマトの加工

各処理区より収穫した検体のうち、2.6–2.7 kg (17–18 個) のトマトを加工に供した。いずれの処理区の検体も、収穫の 2 日後に加工を行った。RAC からの juice, wet pomace 及び dry pomace の調製方法は、German Federal Institute for Risk Assessment (BfR), National Institute for Public Health and the Environment (RIVM) 及び Benaki Phytopathological Institute (BPI) が示している代表的な加工方法 [17] に従った。

トマト果実よりへたを除去し、25°C に調整したトマト重量の 2 倍の水道水で 2 分間洗浄した。グラインドミックス GM 300 (Retsch GmbH, Haan, Germany) の逆回転モードを用いて 1000 rpm で 15 秒間磨砕した後、得られたマッシュをステンレス小型密閉容器に入れ、90–95°C で 3 分間加熱して hot break した。直径 0.8 及び 2.0 mm のメッシュフィルターを有するジュースャー (低速ジュースャー MJ-L600, パナソニック、大阪) で搾汁し、85–90°C で 3 分間低温殺菌して juice を得た。搾汁して得られた wet pomace の一部を分析用に採取した後、70°C で 24 時間乾燥させることにより dry pomace を得た。Dry pomace の水分含有量は、水分計 (MOC63u, 島津製作所、京都) により測定した。

なお、RAC は、我が国の残留農薬分析においてトマトの検体部位として定められている「へたを除去したもの」とした。得られた RAC, juice, wet pomace 及び dry pomace は、分析まで -30°C で保管した。

4) 残留濃度分析

RAC, juice, wet pomace 及び dry pomace における各農薬の残留農薬分析は、LC/MS による農薬等の一斉試験法I (農産

物) を一部改変して行った。

① 試薬・試液

Acetamiprid 標準品、benthiavalicarb-isopropyl 標準品、cymoxanil 標準品及び triflumizole 標準品、試験溶液の調製に用いた残留農薬試験用アセトニトリル、トルエン及びメタノール、及び LC-MS 用蒸留水及びメタノールは関東化学 (東京) より購入した。Amisulbrom 標準品、azoxystrobin 標準品、boscalid 標準品、chlorantraniliprole 標準品、clothianidin 標準品、cyazofamid 標準品、cypermethrin 標準品、diethofencarb 標準品、fenpyroximate 標準品、flubendiamide 標準品、flufenoxuron 標準品、imidacloprid 標準品、lufenuron 標準品、mandipropamid 標準品、metalaxyl-M 標準品、penthioopyrad 標準品、pyraclostrobin 標準品、thiacloprid 標準品、thiamethoxam 標準品、残留農薬試験用塩化ナトリウム及びケイソウ土 (No. 545) は富士フィルム和光純薬 (大阪) より購入した。その他の試薬については、市販のものを使用した。

各農薬 10 mg を精秤し、アセトニトリル 10 mL に溶解して 1 mg/mL 標準原液を調製した。アセトニトリルへの溶解性が低い場合には、メタノール又はアセトンに溶解して調製した。添加回収試験用の混合標準溶液は、各農薬の標準原液を混合し、濃縮又はアセトニトリルで適宜希釈して調製した。

② 試料の調製

RAC は、包丁で果実を 2 等分した後、GM 300 の正回転モードを用いて 4,000 rpm で 30 秒間磨砕した。Wet pomace 及び dry pomace は、液体窒素で凍結させた後、

マルチビーズショッカー (安井器械, 大阪) を用いて 2,000 rpm で 30 秒間凍結粉砕した。

③ 試験溶液の調製

A. 抽出

RAC 及び juice においては、試料 20.0 g にアセトニトリル 50 mL を加え、1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土をろ過助剤として吸引ろ過した。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加えて 1 分間ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。Wet pomace 及び dry pomace においては、試料 2.00 g に水 5 mL を加え、30 分間静置した。これにアセトニトリル 50 mL を加え、1 分間ホモジナイズした後、ケイソウ土をろ過助剤として吸引ろ過した。残留物を採り、アセトニトリル 20 mL を加えて 1 分間ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。

RAC においては抽出液 10 mL、juice 及び wet pomace においては抽出液 20 mL、及び dry pomace においては抽出液 5 mL を分取した。次いで、RAC 及び dry pomace のみ、10 及び 15 mL のアセトニトリルを加えた。これに塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 M リン酸緩衝液 (pH7.0) 20 mL を加えて 10 分間振とうした後、3,000 rpm で 5 分間遠心した。得られたアセトニトリル層を 40°C 以下で濃縮して溶媒を除去した後、残留物をアセトニトリル及びトルエン (3:1) 混液 2 mL に溶解した。

アセトニトリル及びトルエン (3:1) 混液 10 mL でコンディショニングしたグラ

ファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム (500 mg/500 mg、ジーエルサイエンス、東京) に上記の溶解液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン (3:1) 混液 20 mL を注入した。全溶出液を 40°C 以下で濃縮して溶媒を除去した後、残留物をメタノールで溶解し、RAC, juice 及び wet pomace においては正確に 10 mL としたものを、及び dry pomace においては正確に 5 mL としたものを試験溶液とした。各試験溶液は、定量範囲を考慮して適宜希釈した上で測定に供した。

④ LC-MS/MS 分析

各農薬の分析は、LC-MS/MS により行った。LC-MS は、Nexera X3 / LC400D X3 送液ユニット (島津製作所)、SIL-40CX3 オートサンプラー (島津製作所) 及び LCMS-8060NX (島津製作所) を用いた。得られたデータは LabSolutions (島津製作所、ver. 5.113) 及び LabSolutions Insight LCMS (島津製作所、ver. 3.8.351.3) を用いて解析した。メタノールで調製した検量線用試料の各濃度に対するピーク面積値をプロットして検量線を作成し、絶対検量線法により濃度を求めた。

ガードカラム及び分析カラムは ACQUITY UPLC BEH C18 VanGuard Pre-Column (1.7 µm, 2.1 mm x 5 mm, Waters, Milford, USA) 及び ACQUITY UPLC BEH C18 Column (1.7 µm, 2.1 mm x 100 mm, Waters) を用い、注入量は 3 µL とした。カラムオーブンの温度は 40°C、流速は 0.3 mL/分とした。移動相は溶離液 A (5 mM 酢酸アンモニウム水溶液) 及び溶離液 B (5 mM 酢酸アンモニウムメタノール溶液)

の混合溶媒を用いた。グラジエント条件は 0–0.5 分を 15–40%溶離液 B の直線グラジエント、0.5–1.75 分を 40%溶離液 B、1.75–3 分を 40–50%溶離液 B の直線グラジエント、3–4 分を 50–55%溶離液 B の直線グラジエント、4–8.75 分を 55–95%溶離液 B の直線グラジエント、8.75–15 分を 95%溶離液 B とした。各農薬の保持時間を **Table 2** に示した。

イオン化モードはエレクトロスプレーイオン化 (electrospray ionization, ESI) positive 又は negative モードとし、selected reaction monitoring (SRM) モードで測定を行った。各農薬の検出及び定量は、**Table 2** に示した定量イオン及び確認イオンをモニターすることにより行った。ESI positive モードにおけるキャピラリー電圧は、cypermethrin においては 1.5 kV、その他の農薬においては 1 kV とした。また、ESI negative モードにおけるキャピラリー電圧は、flubendiamide 及び lufenuron においてそれぞれ -1 及び -2 kV とした。インターフェイス温度及び脱溶媒温度は 250°C、ヒートブロック温度は 350°C、ネブライザーガス流量は 3 L/分、ドライイングガス流量は 10 L/分、及びヒーティングガス流量は 15 L/分とした。

⑤ PF の計算

Juice, wet pomace 及び dry pomace における各農薬の残留濃度を RAC における残留濃度で除すことにより、各加工食品における PF を算出した。

3. 農薬の物性値の収集

The Pesticide Manual Online [18] 及び JMPR の評価書及び報告書より、各農薬の

分子量 (molecular weight, Mw)、 K_{ow} 、 W_s (mg/L, 20–25°C)、比重 (specific gravity, Sg)、融点 (melting point, Mp, °C)、ヘンリー一定数 [Henry's constant (Hc, Pa·m³/mol)] 及び蒸気圧 (vapor pressure, V_p , mPa) を収集した。

4. データ解析

データ解析は、R ソフトウェア及び JMP ソフトウェア (SAS Institute Japan, 東京) を用いて行った。JMPR の PF データ解析において、1 品目の農薬について複数の PF が得られている場合には、PF の中央値を解析に供した。また、各農薬の Mp はケルビン温度に変換した上で解析に供した。

データの正規性は Shapiro-Wilk test により確認した。PF 及び農薬の物性値の関連性は相関分析により検討した。相関分析においては Spearman の順位相関係数を算出し、多重比較は false discovery rate (FDR) 法により補正した。

PF 予測モデルの構築は、PF を目的変数、農薬の物性値を説明変数とした重回帰分析及び正則化回帰法 elastic net により行った。Elastic net 回帰においては、平均二乗誤差を最小にする最適な α 及び λ をクロスバリデーションにより決定した後に回帰式の推定を行った。得られた回帰式における多重共線性は、各説明変数の variance inflation factor (VIF) を求めることにより評価した。

確立した PF 予測モデルの性能は、PF の実測値及び予測値を比較することにより評価した。実測値に対する予測値の比が 0.50–2.00 を示した農薬の割合、すなわち予測値が実測値の 2 倍以内の値を示した

農薬の割合を、%inside 2-fold として算出した。

いずれの検定においても、 $p < 0.05$ を有意差ありとした。各解析及び作図においては、R ソフトウェアの追加パッケージ psych, ggplot2, ggpubr, tidyr, tidyverse, glmnet, useful 及び car を使用した。

C. 研究結果

1. JMPR の PF データ解析

1) データの収集及びクレンジング

JMPR の PF データについて、B.1.1 及び B.1.2 に示した通りにデータの収集及びクレンジングを行った。解析対象とした農薬、PF 及び PF データ数を **Table 3** に示した。トマトの juice においては 309 件 (81 農薬)、wet pomace においては 145 件 (62 農薬)、dry pomace においては 69 件 (40 農薬) の PF データを解析対象とした。解析対象とした農薬の物性値を **Table 4** に示した。

2) PF 及び農薬の物性値の関連性

JMPR の PF データについて、トマトの juice, wet pomace 及び dry pomace における PF 及び農薬の物性値間の関連性を明らかにするため、Spearman の順位相関分析を行った。**Table 5** に示した通り、juice においては、logPF と log W_s の間に有意な正の相関が、logPF と log K_{ow} 及び logHc の間に有意な負の相関が認められた。Wet pomace においては、logPF と logMw, log K_{ow} 及び logHc の間に有意な正の相関が、logPF と log W_s の間に有意な負の相関が認められた。Dry pomace においては、logPF と logMw 及び log K_{ow} の間に有意な

正の相関が、logPF と logWs 及び logVp の間に有意な負の相関が認められた。

Juice, wet pomace 及び dry pomace のいずれにおいても、logPF と logK_{ow} 及び logWs の間に正又は負の相関が認められたことから、縦軸を logPF、横軸を logK_{ow} 又は logWs とした散布図を作成し、重回帰分析を行った。Fig. 1 に示した通り、juice における PF は農薬の logK_{ow} 及び logWs によらず概ね 1 以下を示した。Wet pomace 及び dry pomace における PF は、logK_{ow} が 3 以上及び logWs が 0 以下の農薬で概ね 1 より大きい値を示した。

3) PF 予測モデルの確立

農薬の物性値を基に PF 予測モデルを確立できるかを検討するため、JMPR の PF データについて、PF を目的変数、農薬の物性値を説明変数とした重回帰分析を行った。なお、説明変数には、いずれかの加工形態において PF との間に有意な相関が認められた logMw, logK_{ow}, logWs, logHc 及び logVp を用いた。強制投入法を用いた重回帰分析の結果 (Table 6)、juice においては有意な回帰式が得られなかった。一方、wet pomace 及び dry pomace においては有意な回帰式が得られ、回帰式の R² は 0.480 及び 0.504 を示した。

重回帰分析の大きな課題として、説明変数間に相関があることにより予測が不安定となる多重共線性が挙げられる。一般的に、化学物質の物性値は良く相関することが知られているが、JMPR のデータセットにおいても、各加工形態において解析対象とした農薬の物性値間には有意な相関が認められた (Table 7)。したがっ

て、本データセットを解析して得られた重回帰式では、多重共線性が認められる可能性が高いと考えられる。実際に、回帰式の一部の説明変数の VIF は、多重共線性の目安となる 10 を超える値を示した (Table 6)。重回帰分析では、ステップワイズ法による変数選択を行うことも可能である。しかし、ステップワイズ法には、変数選択の不安定性がある、重要な変数も除外する可能性がある、バイアスが生じる、標準誤差、信頼区間及び p 値が不正確である等の欠点があることから、正確なモデル選択には不適切であるとも考えられている [19-22]。これらのことから、互いに相関のある農薬の物性値を説明変数とした場合、重回帰分析による PF 予測モデルの構築は困難であると考えられた。

そこで本研究では、正則化回帰法による PF 予測モデルの開発を試みた。正則化回帰法は、回帰モデルの推定を行う際にパラメーター間の関係性に制約を付与し、より安定的な推定を行う方法である。正則化回帰法を用いることで、過学習を抑制した上で、多重共線性の回避が可能となるとされている。本研究では、正則化回帰法の中でも、L1 正則化と L2 正則化を組み合わせたアプローチである elastic net [23] を用いてモデル構築を行った。

Table 8 に、elastic net 回帰により得られた回帰式、回帰式の R² 及び各説明変数の VIF を示した。Juice, wet pomace 及び dry pomace の回帰式における R² はそれぞれ 0.085, 0.448 及び 0.478 を示した。また、各回帰式における説明変数の VIF は 1.1-3.6 を示し、これらの回帰式において多重共線性は回避されていると考えられ

た。

2. トマト加工試験の PF データ解析

1) 分析法の妥当性評価

PF 算出に先立ち、トマトに散布した 23 品目の農薬について分析法の妥当性を評価するため、トマトの RAC, juice, wet pomace 及び dry pomace を対象食品として添加回収試験を実施した。添加濃度は、予備検討により実残留試料における残留濃度を概算した上で、実残留試料よりも高濃度となるように設定した。併行数は 2、試行回数は 5 回とした。得られたデータについて、分析法の選択性、真度及び精度、検量線の直線性及びマトリックス効果を我が国及び EU の分析法の妥当性評価ガイドライン [24, 25] に従い評価した。

無処理区のトマトから調製した RAC, juice, wet pomace 及び dry pomace において、いずれの農薬についても $S/N \geq 3$ を示すピークは認められなかったことから (data not shown)、選択性は良好であると考えられた。

各食品における真度、併行精度及び室内精度を Table 9 に示した。RAC における真度は 91.9–99.1%、併行精度は 1.6–7.0 relative standard deviation (RSD%)、室内精度は 2.5–7.0 RSD% を示した。Juice における真度は 90.1–104.1%、併行精度は 0.3–8.1 RSD%、室内精度は 2.1–8.1 RSD% を示した。Wet pomace における真度は 87.2–95.2%、併行精度は 0.8–4.7 RSD%、室内精度は 2.2–4.7 RSD% を示した。Dry pomace における真度は 93.2–98.9%、併行精度は 0.4–4.4 RSD%、室内精度は 1.5–7.2 RSD% を示した。いずれの食品及び農薬に

においても、妥当性評価ガイドラインの目標値を満たす真度及び精度が得られた。

検量線は 6 濃度の検量線用標準試料により作成した。検量線用標準試料の濃度は、0.02–100 ng/mL の範囲で試料及び農薬ごとに任意に設定した。各農薬の検量線の R^2 はいずれも 0.995 以上を示した。また、回帰式から求められる検量線用標準試料の各濃度の真度は理論値の $\pm 18\%$ 以内を示し、良好な直線性が認められた。また、検量線用標準試料の最低濃度における各農薬のピークの S/N は、いずれも $S/N \geq 10$ を満たした (data not shown)。

実試料測定における希釈倍率において、マトリックス添加標準溶液の面積値を標準溶液の面積値で除して算出されるマトリックスファクターは、RAC で 0.93–1.00、juice で 0.95–1.04、wet pomace で 0.94–1.02、dry pomace で 0.94–1.00 を示した。これらの結果より、マトリックス効果は測定に大きな影響を及ぼさないと考えられた。

以上の結果から、本分析法により、トマトの RAC, juice, wet pomace 及び dry pomace において、各農薬を精確に分析することが可能と考えられた。

2) 実試料の残留濃度分析及び PF 算出

収穫したトマトを加工し、juice, wet pomace 及び dry pomace を調製した。得られた dry pomace の水分含有量は処理区 A, B 及び C ともに 4.6% を示し、JMPR データにおける dry pomace の水分含有量と概ね同等の値が得られた。

続いて、C.2.1 において妥当性を確認した分析法を用いて RAC, juice, wet pomace 及び dry pomace を分析し、各食品におけ

る残留濃度を明らかとした (Table 10)。また、juice, wet pomace 及び dry pomace における PF を算出した (Table 10)。

3) PF 及び農薬の物性値の関連性

トマト加工試験の PF データについて、juice, wet pomace 及び dry pomace における PF 及び農薬の物性値間の関連性を明らかとするため、Spearman の順位相関分析を行った。Table 11 に示した通り、juice においては、logPF と logWs の間に有意な正の相関が、logPF と logK_{ow} の間に有意な負の相関が認められた。Wet pomace においては、logPF と logMw, logK_{ow} 及び logHc の間に有意な正の相関が、logPF と logWs の間に有意な負の相関が認められた。Dry pomace においては、logPF と logMw 及び logK_{ow} の間に有意な正の相関が、logPF と logWs の間に有意な負の相関が認められた。

Juice, wet pomace 及び dry pomace のいずれにおいても、logPF と logK_{ow} 及び logWs の間に正又は負の相関が認められたことから、縦軸を logPF、横軸を logK_{ow} 又は logWs とした散布図を作成し、単回帰分析を行った。Fig. 2 に示した通り、JMPR の PF データと同様に、juice における PF は農薬の logK_{ow} 及び logWs によらず概ね 1 以下を示した。Wet pomace における PF は、logK_{ow} が 2 以上及び logWs が 2 以下の農薬で概ね 1 より大きい値を示した。また、dry pomace における PF は、logK_{ow} 及び logWs の値によらずに概ね 1 より大きい値を示した。

4) PF 予測モデルの確立

トマト加工試験の PF データを用いて、農薬の物性値を基に PF 予測モデルを確立できるかを検討した。B.2.1 で述べた通り、モデル構築にあたっては、訓練データ用の農薬 20 品目の PF データを投入した。

Table 12 に示した通り、訓練データ用の農薬の物性値間には、有意な相関が認められた。また、重回帰分析により有意な回帰式が得られたものの、一部の説明変数の VIF は 10 を超える値を示した (Table 13)。これらのことから、JMPR の PF データと同様に、トマト加工試験の PF データについても、elastic net 回帰によるモデル構築を行う必要があると考えられた。Table 14 に、elastic net 回帰により得られた回帰式、回帰式の R² 及び各説明変数の VIF を示した。Juice, wet pomace 及び dry pomace の回帰式における R² はそれぞれ 0.604, 0.732 及び 0.633 を示した。また、各回帰式における説明変数の VIF は 1.6–5.3 を示し、これらの回帰式において多重共線性は回避されていると考えられた。

5) PF 予測モデルの性能評価

訓練データ用の農薬 20 品目及びテストデータ用の農薬 3 品目について、トマト加工試験により得られた PF の実測値、C.2.4 で確立した回帰式 (Table 14) により得られた予測値、及び実測値に対する予測値の比を Table 15 に示した。また、juice, wet pomace 及び dry pomace における各農薬の PF 実測値及び予測値の関連性を Fig. 3 に図示した。

訓練データ用の農薬 20 品目について、PF 実測値に対する予測値の比の平均は、

juice, wet pomace 及び dry pomace においてそれぞれ 1.11, 1.16 及び 1.26 を示した。予測値が実測値の 2 倍以内の値を示した農薬の割合 (%inside 2-fold) は、juice, wet pomace 及び dry pomace においてそれぞれ 95% (19/20), 85% (17/20) 及び 80% (16/20) を示した (Fig. 3)。予測値が実測値の 2 倍以内の範囲に収まらなかった農薬は、juice においては acetamiprid (0.43-fold)、wet pomace においては pyraclostrobin (0.22-fold), flubendiamide (2.47-fold) 及び cymoxanil (3.02-fold)、dry pomace においては pyraclostrobin (0.20-fold), flubendiamide (2.44-fold), cyazofamid (3.56-fold) 及び cymoxanil (3.66-fold) であった (Table 15)。また、テストデータ用の農薬 3 品目について、juice, wet pomace 及び dry pomace における PF 実測値に対する予測値の比はそれぞれ 0.65–1.87, 0.88–1.27 及び 0.89–1.00 を示し (Table 15)、いずれの農薬及び加工食品においても、予測値は実測値の 2 倍以内の値を示した (Fig. 3)。

D. 考察

本研究では、JMPR 及び本研究で実施したトマト加工試験の PF データを詳細に解析することにより、トマトの juice, wet pomace 及び dry pomace における PF と農薬の物性値の関連性を明らかにした。また、PF を目的変数、PF と相関が認められた農薬の物性値を説明変数として、正則化回帰法 elastic net を用いた PF 予想モデルを確立した。さらに、トマト加工試験のデータを基に確立した PF 予測モデルについて、モデルの予測性能を評価した。

JMPR の評価書及び報告書より収集し

た PF データ、及びトマト加工試験より得られた PF データを解析した結果、PF と農薬の物性値の間には有意な正又は負の相関が認められた (Tables 5 及び 11)。次いで、PF との間に有意な相関が認められた物性値を説明変数として、重回帰分析による PF 予測モデルの確立を試みた。しかし、重回帰分析により得られた回帰式においては、多重共線性が認められることが明らかとなった (Tables 6 及び 13)。そこで、正則化回帰法 elastic net による PF 予測モデルの構築を試みたところ、各説明変数の VIF が 5.3 以下を示す回帰式が得られた (Tables 8 及び 14)。これらの結果から、elastic net を用いることにより、多重共線性を回避した上で PF 予測モデルを構築できることが示唆された。過去の報告において、りんごの juice における農薬の PF を K_{ow} 及び土壌吸着定数 (organic carbon partition coefficient, K_{oc}) により説明する回帰式が確立されているが、この研究において、多重共線性は考慮されていない [9]。したがって、本研究で開発した PF 予測モデルは、多重共線性を克服した上で、農薬の物性値に基づいて PF を予測可能な初めてのモデルであると言える。

トマト加工試験の PF データから得られた PF 予測モデルについて、PF の実測値及び予測値を比較することにより、モデルの予測性能を評価した。Table 15 及び Fig. 3 に示した通り、juice, wet pomace 及び dry pomace のいずれにおいても、%inside 2-fold は訓練データ用の農薬 20 品目において 80–95%、テストデータ用の農薬 3 品目において 100%を示した。

テストデータ用の農薬数が 3 品目と限られているため、予測性能の詳細については今後さらなる検証が必要ではあるものの、本研究で開発した PF 予測モデルは、一定の精度をもって PF を予測可能であると考えられた。本モデルを活用することにより、PF が未知の農薬についても、煩雑な加工試験を都度行うことなく、農薬の物性値に基づいて PF を予測できると期待される。

Elastic net により JMPR の PF データから得られた回帰式のうち、juice の回帰式における R^2 は 0.085 と低値を示し (Table 8)、JMPR のデータセットにおいては、juice について PF 予測モデルを構築することは困難であると考えられた。この原因として、各農薬間で①農薬の最終散布から収穫までの期間 (pre-harvest interval, PHI) が異なる、②加工の詳細な条件が異なる等の要因が考えられる。特に①について、果皮から果実内部への農薬の浸透は農薬の性質及び時間に依存することが報告されていることから [26]、各データ間で PHI が異なることにより、主に果肉に由来する juice の残留濃度にはばらつきが生じると考えられる。また、②についても、加工試験における食品の加工方法はできる限り「industrial or domestic practices」を模倣することとされているが [2]、その詳細は定められておらず、加工試験ごとに異なる方法及び機器を用いて RAC の加工を行っている。JMPR の PF データにおいては、同一の農薬及び加工形態内でも PF 値にはばらつきが認められる場合があり (data not shown)、この一因としても、試験間で PHI 及び加工方法が統一されてい

ないことが挙げられる。実際に、PHI 及び加工方法が同一のトマト加工試験のデータにおける juice の回帰式の R^2 は 0.604 を示し、wet pomace 及び dry pomace についても、回帰式の R^2 は JMPR のデータに比較して高値を示した (Tables 8 及び 14)。

さらに、過去の報告において、りんごに複数の農薬を散布し、juice における各農薬の PF を同一加工条件下で算出した結果、 K_{ow} 及び K_{oc} を説明変数とした $R^2 = 0.702$ の重回帰モデルが得られることが示されている [9]。また、収穫後のぶどうに複数の農薬を添加し、ワインにおける各農薬の PF を同一加工条件下で算出した結果、 pK_{ow} を説明変数とした $R^2 = 0.8522$ の単回帰モデルが得られることも示されている [13]。以上より、PF 予測モデルの構築においては、PHI や加工方法を統一、又は各条件の違いを考慮したデータを用いることが重要と考えられた。

本研究で行ったトマト加工試験の対象農薬は、我が国においてトマトに基準値が設定されており、かつ LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物) [16] の対象化合物から選定された。すなわち、一般的に GC/MS により分析される農薬は解析に含まれていない。GC/MS で分析される農薬は揮発性が高いことから、加工過程に含まれる加熱操作において揮散し、揮発性の低い農薬と異なる挙動を示す可能性が高い。揮発性の高い農薬についても本モデルのコンセプトを適用可能か否かについては、さらなる検討が必要である。また、本研究においては、解析に投入した農薬の物性値は、いずれもその値が一意に示されているパラメーターのみとした。

過去の報告において PF 予測の説明変数として用いられている K_{oc} [9] 及び PF との関連性が報告されている加水分解性及び熱分解性 [8, 11, 14] については、一意の値が示されていない、又は一部の農薬でデータが欠損していたことから、解析に投入することができなかった。今後、これらの物性値についても解析に含めることにより、PF 予測モデルの予測性能はさらに向上するものと期待される。また、加工操作の試行回数や訓練データ用の農薬の数を増やすことも、モデルの改良に有効かもしれない。

本研究では、トマトの **juice, wet pomace** 及び **dry pomace** を対象食品として解析を行った。他の作物及び加工食品についても同様の PF 予測モデルを確立することができれば、「農薬の物性値に基づいて PF を予測する」コンセプトの有用性はさらに高まるものと考えられる。我が国では、MRL の設定にあたって、加工試験は要求されていない。この背景から、海外で加工試験の実施が少なく、かつ日本では主要な加工食品、すなわち米、茶等由来の加工食品については、PF に関する情報が限られているのが現状である。これらの加工食品における PF 予測モデルの適用可能性を明らかにすることができれば、我が国における残留農薬のリスク管理及びリスク評価や、日本産の加工食品の輸出拡大の一助となると期待される。また、EU の PF データベース及び OECD ガイドラインにおいては、類似の作物及び加工方法への PF の外挿可能性について議論がなされている [2, 5, 6]。本研究により確立されたトマトの **juice, wet pomace** 及び **dry**

pomace における PF 予測モデルの他の作物及び加工食品への外挿可能性についても、今後さらなる検証を行いたい。

本研究でその一部を示したように、加工試験に求められるデータは膨大であり、試験の実施には多大な費用、時間及び手間を要する。国際的には、PF を用いてより詳細な暴露評価を行うことがトレンドとなっているが、我が国の農薬使用基準に従って全ての作物、加工食品及び農薬について PF を取得し、新たに PF データベースを構築することは現実的ではない。我が国では、EU のデータベース等を活用することを念頭に、諸外国で広く PF データが得られている作物及び農薬については、加工方法及び作物間の外挿可能性の解明に注力すべきと考える。一方で、海外で加工試験の実施が少なく、かつ日本では主要な加工食品のうち、特に喫食量の多い加工食品又は PF が高値を示す加工食品については、我が国において加工試験の実施を考慮する必要がある。加工試験を行うにあたっては、EU のデータベースにおいて **representative processed techniques** が示されているように、加工方法の詳細について情報を収集及び整理することも重要と考えられる。

E. 結論

本研究では、JMPPR 及びトマト加工試験の PF データを解析することにより、トマトの **juice, wet pomace** 及び **dry pomace** における PF と農薬の物性値の間に有意な相関が認められることを明らかにした。また、PF と相関が認められた農薬の物性

値を説明変数として、正則化回帰法 elastic net を用いて開発した PF 予測モデルは、一定の精度をもって PF を予測可能であると考えられた。今後、本モデルの他の作物及び加工食品への適用可能性を検討することにより、残留農薬のリスク評価及びリスク管理に貢献できると期待される。

F. 参考文献

1. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO) (2015). Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed.
2. Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) (2008). OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 5, Test No. 508: Magnitude of the Pesticide Residues in Processed Commodities.
3. Scholz, R., Herrmann, M., and Michalski, B. (2016). Compilation of processing factors and evaluation of quality controlled data of food processing studies. *Journal of Consumer Protection and Food Safety*, **12**(1):3–14.
4. Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan (MHLW). Q&A for Positive List System. <https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/iyaku/syoku-anzen/zanryu2/dl/060329-1g.pdf>. Accessed 2023.03.31.
5. Scholz, R., et al. (2018). Database of processing techniques and processing factors compatible with the EFSA food classification and description system FoodEx 2 Objective 3: European database of processing factors for pesticides in food. *EFSA Supporting Publications*, **15**(11).
6. Zincke, F., et al. (2022). First update of the EU database of processing factors for pesticide residues. *EFSA Supporting Publications*, **19**(9).
7. Abou-Arab, A.A.K. (1999). Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chemistry*, **65**(4):509–514.
8. Holland, P.T., et al. (1994). Pesticides report 31: Effects of storage and processing on pesticide residues in plant products (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **66**(2):335–356.
9. Martin, L., et al. (2013). Prediction of the processing factor for pesticides in apple juice by principal component analysis and multiple linear regression. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment*, **30**(3):466–476.
10. Chavarri, M.J., Herrera, A., and Ariño, A. (2005). The decrease in pesticides in fruit and vegetables during commercial processing. *International Journal of Food Science & Technology*, **40**(2):205–211.
11. Sharma, J., et al. (2005). Dissipation of pesticides during bread-making. *Chemical Health & Safety*, **12**(1):17–22.
12. Burchat, C.S., et al. (1998). The distribution of nine pesticides between

- the juice and pulp of carrots and tomatoes after home processing. *Food additives & contaminants*, **15**(1):61–71.
13. Pazzirota, T., et al. (2013). Processing factor for a selected group of pesticides in a wine-making process: distribution of pesticides during grape processing. *Food additives & contaminants. Part A, Chemistry, analysis, control, exposure & risk assessment*, **30**(10):1752–1760.
 14. Kaushik, G., Satya, S., and Naik, S.N. (2009). Food processing a tool to pesticide residue dissipation – A review. *Food Research International*, **42**(1):26–40.
 15. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). List of Pesticides evaluated by JMPR and JMPS. <https://www.fao.org/pest-and-pesticide-management/guidelines-standards/faowho-joint-meeting-on-pesticide-residues-jmpr/jmps/en/>. Accessed 2023.03.31.
 16. Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan (MHLW). Multi-residue Method I for Agricultural Chemicals by LC-MS (Agricultural Products).
 17. Scholz, R., et al. (2018). Database of processing techniques and processing factors compatible with the EFSA food classification and description system FoodEx 2 Objective 1: Compendium of Representative Processing Techniques investigated in regulatory studies for pesticides. *EFSA Supporting Publications*, **15**(11).
 18. Council, B.C.P. (2023). Pesticide Manual Online.
 19. Greenland, S. (1989). Modeling and variable selection in epidemiologic analysis. *American Journal of Public Health*, **79**(3):340–349.
 20. Steyerberg, E.W. (2009). Clinical Prediction Models: A Practical Approach to Development, Validation, and Updating. New York: Springer.
 21. Steyerberg, E.W., Eijkemans, M.J., and Habbema, J.D. (1999). Stepwise selection in small data sets: a simulation study of bias in logistic regression analysis. *Journal of Clinical Epidemiology*, **52**(10):935–942.
 22. Steyerberg, E.W., et al. (2000). Prognostic modelling with logistic regression analysis: a comparison of selection and estimation methods in small data sets. *Statistics in Medicine*, **19**(8):1059–1079.
 23. Zou, H. and Hastie, T. (2005). Regularization and Variable Selection via the Elastic Net. *Journal of the Royal Statistical Society. Series B (Statistical Methodology)*, **67**(2)301–320.
 24. Ministry of Health, Labour and Welfare, Japan (MHLW) (2010). Director Notice: Guideline for the validation of analytical methods for agricultural chemical residues in food. Syoku-An No. 1224-1.
 25. European Commission (2021). Analytical quality control and method validation procedures for pesticide

residues analysis in food and feed.
Document No. SANTE/11312/2021.

26. Yang, T., et al. (2016). Evaluation of the Penetration of Multiple Classes of Pesticides in Fresh Produce Using Surface-Enhanced Raman Scattering Mapping. *Journal of Food Science*, **81**(11):T2891–T2901.

G. 研究発表

誌上発表

1. 中村公亮、吉池信男、穠山浩、FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (JECFA) が提唱した残留動物用医薬品等の Global Estimate of Acute Dietary Exposure (GEADE)について、食品衛生研究, 73, 2, 27-32, 2023
2. 富田耕太郎、渡邊敬浩、中村公亮、FAO/WHO 合同食品規格計画 第 53 回残留農薬部会 (CCPR53)、食品衛生研究, 73, 4, 29-39, 2023

学会発表

1. 中村公亮, 千葉慎司, 木内隆, 柏原奈央, 山崎由貴, 佐々木敏, 吉池信男, 穠山浩, 堤智昭, 「加工食品を含む食品からの残留農薬等の摂取量を推定できる新たな手法の開発の試み」, 日本食品化学学会第 28 回総会・学術大会, 2022 年 5 月 20 日, 東京 (ポスター発表)
2. 山崎由貴, 中村公亮, 千葉慎司, 柏原奈央, 穠山浩, 堤智昭, 「国際機関の農薬評価データの網羅的解析に基づく食品の加工係数予測モデルの構築」, 第 8 回次世代を担う若手のため

のレギュラトリーサイエンスフォーラム, 2022 年 8 月 26 日, 東京 (ポスター発表)

3. Yuki Yamasaki, Kosuke Nakamura, Shinji Chiba, Nao Kashiwabara, Hiroshi Akiyama, Tomoaki Tsutsumi, “Development of a prediction model for processing factor of pesticides based on comprehensive analysis of international organization’s reports”, The 2022 AOAC International Annual Meeting, August 31st 2022, Scottsdale, Arizona, USA (ポスター発表、オンライン)
4. Kosuke Nakamura, Takashi Kiuchi, Shinji Chiba, Yuki Yamasaki, Satoshi Sasaki, Nobuo Yoshiike, Hiroshi Akiyama, Tomoaki Tsutsumi, “Development of a refined dietary exposure assessment method for pesticides using a nationwide dietary survey data”, The 2022 AOAC International Annual Meeting, August 31st 2022, Scottsdale, Arizona, USA (ポスター発表、オンライン)
5. 中村公亮, 千葉慎司, 木内隆, 柏原奈央, 山崎由貴, 佐々木敏, 吉池信男, 穠山浩, 堤智昭, 「～最新の全国食品摂取量データを用いた解析～日本人の残留農薬等のばく露量推計の精密化の試み」, 第 59 回全国衛生科学技術協議会年会, 2022 年 10 月 31 日・11 月 1 日, 神奈川 (ポスター発表)
6. 山崎由貴, 中村公亮, 柏原奈央, 千葉慎司, 穠山浩, 堤智昭, 「農薬の物理化学的性質に基づく食品の加工係数予測モデルの開発」, 日本食品衛生学

会第 118 回学術講演会, 2022 年 11 月 なし
10 日, 長崎 (口頭発表)

知的財産権の出願・登録状況

Table 1. Physicochemical properties of pesticides used in tomato processing study.

Pesticide	Mw	logK _{ow}	Ws (mg/L, 20–25°C)	Sg	Mp (°C)	Hc (Pa·m ³ /mol)	Vp (mPa)
Pesticides for training data							
Acetamiprid	222.7	0.80	3.0×10^3	1.33	98.9	5.3×10^{-8}	1.0×10^{-3}
Amisulbrom	466.3	4.40	1.1×10^{-1}	1.61	129.3	2.8×10^{-5}	1.8×10^{-5}
Azoxystrobin	403.4	2.50	6.7×10^0	1.34	116.0	7.4×10^{-9}	1.1×10^{-7}
Benthiavalicarb-isopropyl	381.5	2.56	1.1×10^1	1.25	161.3	4.5×10^{-3}	3.0×10^{-1}
Chlorantraniliprole	483.2	2.76	1.0×10^0	1.52	209.0	3.2×10^{-9}	2.1×10^{-8}
Cyazofamid	324.8	3.20	1.1×10^{-1}	1.45	152.7	4.0×10^{-2}	1.3×10^{-2}
Cymoxanil	198.2	0.67	8.9×10^2	1.32	160.5	3.8×10^{-5}	1.5×10^{-1}
Cypermethrin	416.3	5.55	1.1×10^{-2}	1.23	44.3	7.1×10^{-1}	6.8×10^{-3}
Diethofencarb	267.3	2.89	2.8×10^1	1.19	99.6	9.1×10^{-5}	9.4×10^{-3}
Flubendiamide	682.4	4.20	3.0×10^{-2}	1.66	219.1	8.9×10^{-11}	3.8×10^{-7}
Flufenoxuron	488.8	4.00	1.5×10^{-3}	0.62	170.5	2.6×10^{-6}	6.5×10^{-9}
Imidacloprid	255.7	0.57	6.1×10^2	1.54	145.3	1.7×10^{-10}	9.0×10^{-7}
Lufenuron	511.2	5.12	4.8×10^{-2}	1.66	169.1	3.4×10^{-2}	4.0×10^{-3}
Mandipropamid	411.9	3.20	4.2×10^0	1.24	96.9	9.2×10^{-5}	9.4×10^{-4}
Metalaxyl-M	279.3	1.71	2.6×10^4	1.13	-38.7	3.5×10^{-5}	3.3×10^0
Penthiopyrad	359.4	4.62	1.4×10^0	1.26	108.7	7.7×10^{-3}	6.4×10^{-3}
Pyraclostrobin	387.8	3.99	1.9×10^0	1.37	64.5	5.3×10^{-6}	2.6×10^{-5}
Thiacloprid	252.7	1.26	1.9×10^2	1.46	136.0	5.0×10^{-10}	8.0×10^{-7}
Thiamethoxam	291.7	-0.13	4.1×10^3	1.57	139.1	4.7×10^{-10}	6.6×10^{-6}
Triflumizole	345.7	4.77	1.0×10^1	1.35	62.4	6.3×10^{-3}	1.9×10^{-1}
Pesticides for test data							
Boscalid	343.2	2.96	4.6×10^0	1.38	143.3	5.2×10^{-5}	2.0×10^{-3}
Clothianidin	249.7	0.91	3.0×10^2	1.61	176.8	2.9×10^{-11}	1.3×10^{-7}
Fenpyroximate	421.5	5.01	2.3×10^{-2}	1.25	101.8	1.4×10^{-1}	7.4×10^{-3}

Table 2. Retention time and SRM transition of pesticides used in tomato processing study.

Pesticide	Retention time (min)	Quantification (<i>m/z</i>)			Qualification (<i>m/z</i>)		
		Polarity	Precursor ion	Product ion	Polarity	Precursor ion	Product ion
Pesticides for training data							
Acetamiprid	3.0	Positive	223.1	→	126.1	Positive	223.1 → 90.0
Amisulbrom	9.0	Positive	466.0	→	227.1	Positive	468.1 → 229.0
Azoxystrobin	7.0	Positive	404.1	→	372.1	Positive	404.1 → 329.1
Benthiavalicarb-isopropyl	7.4	Positive	382.2	→	180.2	Positive	382.2 → 116.3
Chlorantraniliprole	6.7	Positive	484.0	→	452.9	Positive	484.0 → 286.0
Cyazofamid	7.9	Positive	325.0	→	108.1	Positive	327.0 → 108.2
Cymoxanil	3.5	Positive	199.1	→	128.2	Positive	199.1 → 111.3
Cypermethrin	9.9	Positive	433.1	→	191.1	Positive	433.1 → 416.2
Diethofencarb	7.0	Positive	268.2	→	226.2	Positive	268.2 → 124.2
Flubendiamide	8.1	Negative	681.0	→	254.2	Negative	681.0 → 272.1
Flufenoxuron	9.6	Positive	489.0	→	158.2	Positive	489.0 → 141.1
Imidacloprid	2.6	Positive	256.1	→	175.0	Positive	256.1 → 209.1
Lufenuron	9.3	Negative	508.9	→	339.1	Positive	511.0 → 158.2
Mandipropamid	7.3	Positive	412.1	→	356.2	Positive	412.1 → 328.2
Metalaxyl-M	6.4	Positive	280.2	→	220.2	Positive	280.2 → 192.3
Penthiopyrad	8.3	Positive	360.1	→	276.1	Positive	360.1 → 177.2
Pyraclostrobin	8.5	Positive	388.1	→	194.2	Positive	388.1 → 163.1
Thiacloprid	3.6	Positive	253.0	→	126.2	Positive	253.0 → 99.1
Thiamethoxam	2.2	Positive	292.0	→	211.2	Positive	292.0 → 181.2
Triflumizole	9.0	Positive	346.1	→	278.1	Positive	346.1 → 73.3
Pesticides for test data							
Boscalid	7.3	Positive	343.0	→	307.2	Positive	343.0 → 271.1
Clothianidin	2.7	Positive	250.0	→	169.1	Positive	250.0 → 132.1
(<i>E</i>)-Fenpyroximate	9.7	Positive	422.2	→	366.2	Positive	422.2 → 214.0
(<i>Z</i>)-Fenpyroximate	9.2	Positive	422.2	→	366.2	Positive	422.2 → 214.0

Table 3. List of pesticides and PF records provided for the analysis of the JMPR dataset.

Pesticide	PF records (Expressed as median)			Number of PF records			References [Year of JMPR evaluation (E) / report (R)]
	Juice	Wet pomace	Dry pomace	Juice	Wet pomace	Dry pomace	
Acephate	0.58	0.39	0.64	2	2	2	2003 (E)
Acibenzolar- <i>S</i> -methyl	0.80	N/A	N/A	3	0	0	2016 (E)
Alpha-cypermethrin	0.29	N/A	N/A	4	0	0	2008 (E)
Ametoctradin	0.18	1.3	N/A	4	4	0	2012 (E)
Azoxystrobin	0.36	9.2	24	3	1	1	2008 (E)
Benalaxyl	0.32	N/A	N/A	2	0	0	2009 (E)
Benomyl	0.27	0.29	0.48	1	1	1	1998 (E)
Benzovindiflupyr	0.055	6.5	34	4	2	2	2016 (E)
Bitertanol	0.14	N/A	N/A	1	0	0	1999 (E)
Boscalid	0.14	1.0	N/A	4	4	0	2006 (E)
Buprofezin	0.27	7.5	34	14	3	3	1995, 2008 (E)
Captan	0.067	0.12	0.10	2	2	2	1994 (E)
Carbaryl	0.53	2.1	1.7	2	2	2	2002 (E)
Chlorantraniliprole	0.97	1.3	N/A	4	2	0	2008 (E)
Chlorfenapyr	0.28	63	157	1	1	1	2012 (E)
Chlorothalonil	0.21	0.32	1.3	2	1	1	2010 (E)
Chlorpyrifos	0.10	N/A	N/A	9	0	0	2000 (E)
Chlorpyrifos-methyl	0.042	N/A	N/A	3	0	0	2009 (E)
Clethodim	0.84	0.89	3.2	2	2	2	1999 (E)
Cyantraniliprole	0.083	0.62	1.8	3	3	3	2013 (E)
Cyclaniliprole	0.76	3.0	22	8	2	2	2017 (E)
Cycloxydim	1.1	N/A	N/A	2	0	0	2012 (E)
Cyflumetofen	0.11	3.4	N/A	2	2	0	2014 (E)
Cyfluthrin	0.33	N/A	N/A	1	0	0	2007 (E)
Cyprodinil	0.18	5.1	N/A	3	1	0	2003 (E)
Cyromazine	0.74	1.1	2.8	2	2	2	2007 (E)
Difenoconazole	0.31	2.2	24	2	1	1	2007 (E)
Dimethoate	0.14	0.47	0.37	1	1	1	1998 (E)
Dimethomorph	0.50	5.4	13	1	1	1	2007 (E)
Disulfoton	0.33	N/A	N/A	1	0	0	1998 (E)
Endosulfan	0.20	6.7	N/A	13	8	0	2006 (E)
Ethephon	0.17	0.13	1.9	8	4	1	2015 (E)
Famoxadone	0.23	2.1	15	2	2	2	2003 (E)
Fenamidone	0.67	4.5	N/A	7	3	0	2014 (E)
Fenamiphos	0.81	N/A	2.5	2	0	1	1999 (E)
Fenhexamid	0.34	N/A	N/A	2	0	0	2005 (E)
Fenpropathrin	0.046	3.9	18	1	1	1	2014 (E)
Flubendiamide	0.35	3.1	N/A	3	2	0	2010 (E)
Fludioxonil	0.22	3.3	N/A	4	2	0	2004 (E)

Fluopicolide	0.28	2.7	N/A	8	4	0	2009 (E)
Fluopyram	0.42	4.9	N/A	9	4	0	2010 (E)
Flupyradifurone	0.50	1.0	N/A	6	3	0	2016 (E)
Fluxapyroxad	0.28	4.1	N/A	4	4	0	2012 (E)
Imidacloprid	1.3	1.5	4.3	3	2	2	2002 (E)
Indoxacarb	0.39	10	87	2	2	2	2005 (E)
Iprodione	0.51	4.1	21	2	2	2	2001 (E)
Isopyrazam	0.16	1.2	15	4	2	2	2017 (E)
Lambda-cyhalothrin	0.060	8.8	56	1	1	1	2008 (E)
Lufenuron	0.17	8.5	N/A	2	1	0	2015 (E)
Malathion	0.029	1.7	13	1	1	1	1999 (E)
Mandipropamid	0.97	0.94	4.4	4	4	4	2008 (E)
Metaflumizone	0.16	2.6	N/A	4	4	0	2009 (E)
Methamidophos	0.81	0.95	3.0	11	4	4	2003 (E)
Methomyl	0.053	0.053	0.66	1	1	1	2001 (E)
Methoxyfenozone	0.40	3.6	N/A	5	1	0	2003 (E)
Metrafenone	0.34	5.5	N/A	4	4	0	2014 (E)
Myclobutanil	0.33	4.5	20	7	2	2	1997 (E)
Oxamyl	0.12	0.040	0.013	1	1	1	2002 (E)
Oxathiapiprolin	0.16	13	N/A	3	3	0	2016 (E)
Penthiopyrad	0.27	5.1	41	3	3	3	2012 (E)
Piperonyl butoxide	0.15	5.9	35	1	1	1	2001 (E)
Pirimicarb	0.77	1.5	N/A	6	1	0	2006 (E)
Propamocarb	0.51	0.44	N/A	14	7	0	2014 (E)
Propineb	0.67	N/A	N/A	10	0	0	2004 (E)
Pydiflumetofen	0.061	3.9	41	2	2	2	2018 (E)
Pymetrozine	0.067	0.40	0.53	5	3	2	2014 (E)
Pyrethrins	0.52	8.8	29	1	1	1	2000 (E)
Spinosad	0.035	1.2	2.1	2	1	1	2001 (E)
Spiromesifen	0.15	7.5	N/A	10	4	0	2016 (E)
Spirotetramat	0.14	N/A	N/A	9	0	0	2008 (E)
Sulfoxaflor	1.0	N/A	N/A	1	0	0	2011 (R)
Tebuconazole	0.42	N/A	N/A	3	0	0	2008 (E)
Tebufozide	0.18	1.2	N/A	8	4	0	2001 (E)
Teflubenzuron	0.17	1.8	N/A	1	1	0	2016 (E)
Thiacloprid	0.57	N/A	N/A	2	0	0	2006 (E)
Thiamethoxam	0.83	N/A	N/A	2	0	0	2010 (E)
Thiodicarb	0.046	0.27	0.70	1	1	1	2000 (E)
Tolylfluanid	0.054	1.2	8.4	5	3	3	2002 (E)
Triadimefon	0.43	N/A	N/A	1	0	0	2007 (E)
Triadimenol	0.66	N/A	N/A	2	0	0	2007 (E)
Triforine	0.74	0.12	1.6	3	1	1	2014 (E)

N/A, not applicable

Table 4. Physicochemical properties of pesticides included in the JMPR dataset.

Pesticide	Mw	logK _{ow}	Ws (mg/L, 20–25°C)	Sg	Mp (°C)	Hc (Pa·m ³ /mol)	Vp (mPa)
Acephate	183.2	-0.890	7.9×10^5	1.35	89.0	5.2×10^{-8}	2.3×10^{-1}
Acibenzolar- <i>S</i> -methyl	210.3	3.10	7.7×10^0	1.54	132.9	1.3×10^{-2}	4.6×10^{-1}
Alpha-cypermethrin	416.3	5.80	3.0×10^{-3}	1.33	82.1	5.3×10^{-2}	8.5×10^{-3}
Ametoctradin	275.4	4.40	1.5×10^{-1}	1.12	198.2	4.1×10^{-7}	6.0×10^{-7}
Azoxystrobin	403.4	2.50	6.7×10^0	1.34	116.0	7.4×10^{-9}	1.1×10^{-7}
Benalaxyl	325.4	3.54	2.9×10^1	1.18	76.8	6.5×10^{-3}	6.6×10^{-1}
Benomyl	290.3	1.37	2.9×10^0	0.38	140.0	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-3}
Benzovindiflupyr	398.2	4.30	9.8×10^{-1}	1.47	148.4	1.3×10^{-6}	3.2×10^{-6}
Bitertanol	337.4	4.04	3.8×10^0	1.16	118.0	2.0×10^{-8}	8.0×10^{-7}
Boscalid	343.2	2.96	4.6×10^0	1.38	143.3	5.2×10^{-5}	2.0×10^{-3}
Buprofezin	305.4	4.93	4.6×10^{-1}	1.18	105.1	2.8×10^{-2}	4.2×10^{-2}
Captan	300.6	2.57	4.9×10^0	1.74	172.0	2.6×10^{-4}	4.2×10^{-3}
Carbaryl	201.2	1.85	1.2×10^2	1.23	142.0	7.4×10^{-5}	4.1×10^{-2}
Chlorantraniliprole	483.2	2.76	1.0×10^0	1.52	209.0	3.2×10^{-9}	2.1×10^{-8}
Chlorfenapyr	407.6	4.83	1.4×10^{-1}	0.36	101.5	6.9×10^{-3}	1.2×10^{-2}
Chlorothalonil	265.9	2.92	8.1×10^{-1}	1.73	252.1	2.5×10^{-2}	7.6×10^{-2}
Chlorpyrifos	350.6	5.21	1.1×10^0	1.44	42.5	4.8×10^{-1}	3.4×10^0
Chlorpyrifos-methyl	322.5	4.40	2.5×10^0	1.64	46.0	2.4×10^{-1}	3.0×10^0
Clethodim	359.9	4.14	5.5×10^3	1.14	-80.0 ^a	1.4×10^{-7}	4.9×10^{-3}
Cyantraniliprole	473.7	1.94	1.4×10^1	1.38	224.0	1.7×10^{-13}	1.8×10^{-11}
Cyclaniliprole	602.1	2.70	1.5×10^{-1}	1.6	242.5	6.6×10^{-3}	2.4×10^{-3}
Cycloxydim	325.5	1.36	9.0×10^2	1.17	39.2	6.1×10^{-5}	2.2×10^{-2}
Cyflumetofen	447.5	4.30	2.8×10^{-2}	1.23	79.8	9.4×10^{-2}	5.9×10^{-3}
Cyfluthrin	434.3	6.00	2.2×10^{-3}	1.28	65.0	4.2×10^{-3}	2.1×10^{-5}
Cyprodinil	225.3	4.00	1.3×10^1	1.21	75.9	7.2×10^{-3}	5.1×10^{-1}
Cyromazine	166.2	-0.0690	1.3×10^4	1.35	224.9	5.8×10^{-9}	4.5×10^{-4}
Difenoconazole	406.3	4.36	1.5×10^1	1.40	82.5	8.9×10^{-7}	3.3×10^{-5}
Dimethoate	229.3	0.750	2.6×10^4	1.31	50.5	1.5×10^{-5}	2.5×10^0
Dimethomorph	387.9	2.68	4.9×10^1	1.30	137.2	1.5×10^{-5}	9.9×10^{-4}
Disulfoton	274.4	3.95	2.5×10^1	1.14	-25.0	7.9×10^{-2}	1.3×10^1
Endosulfan	406.9	4.74	3.2×10^{-1}	1.80	109.2	1.5×10^0	1.7×10^0
Ethephon	144.5	-1.89	8.0×10^5	1.41	74.5	6.5×10^{-9}	4.5×10^{-2}
Famoxadone	374.4	4.65	5.9×10^{-2}	1.31	141.8	4.1×10^{-3}	6.4×10^{-4}
Fenamidone	311.4	2.80	7.8×10^0	1.29	136.8	5.0×10^{-6}	3.4×10^{-4}
Fenamiphos	303.4	4.01	3.5×10^2	1.19	49.2	2.8×10^{-5}	6.7×10^{-2}
Fenhexamid	302.2	3.51	2.4×10^1	1.34	153.8	5.0×10^{-6}	4.0×10^{-4}
Fenpropathrin	349.4	6.00	1.4×10^{-2}	1.15	47.5	1.8×10^1	7.3×10^{-1}
Flubendiamide	682.4	4.20	3.0×10^{-2}	1.66	219.1	8.9×10^{-11}	3.8×10^{-7}
Fludioxonil	248.2	4.12	1.8×10^0	1.54	199.8	5.4×10^{-5}	3.9×10^{-4}
Fluopicolide	383.6	2.90	2.8×10^0	1.65	150.0	4.2×10^{-5}	8.0×10^{-4}

Fluopyram	396.7	3.30	1.6×10^1	1.53	118.0	3.0×10^{-5}	1.2×10^{-3}
Flupyradifurone	288.7	1.20	3.2×10^3	1.43	69.0	8.2×10^{-8}	1.7×10^{-3}
Fluxapyroxad	381.3	3.08	3.4×10^0	1.42	157.0	3.0×10^{-7}	8.1×10^{-6}
Imidacloprid	255.7	0.570	6.1×10^2	1.54	145.3	1.7×10^{-10}	9.0×10^{-7}
Indoxacarb	527.8	4.65	2.0×10^{-1}	1.44	88.1	6.0×10^{-5}	1.9×10^{-7}
Iprodione	330.2	3.00	6.8×10^0	1.00	134.0	7.0×10^{-6}	5.0×10^{-4}
Isopyrazam	359.4	4.28	8.0×10^{-1}	1.33	137.4	1.1×10^{-4}	5.7×10^{-7}
Lambda-cyhalothrin	449.9	5.50	5.0×10^{-3}	1.33	49.2	2.0×10^{-2}	2.0×10^{-4}
Lufenuron	511.2	5.12	4.8×10^{-2}	1.66	169.1	3.4×10^{-2}	4.0×10^{-3}
Malathion	330.4	2.75	1.5×10^2	1.23	2.9	1.0×10^{-3}	4.5×10^{-1}
Mandipropamid	411.9	3.20	4.2×10^0	1.24	96.9	9.2×10^{-5}	9.4×10^{-4}
Metaflumizone	506.4	5.10	1.8×10^{-3}	1.43	197.0	3.5×10^{-3}	3.4×10^{-5}
Methamidophos	141.1	-0.800	2.0×10^5	1.27	45.0	1.6×10^{-6}	4.7×10^0
Methomyl	162.2	0.0930	5.8×10^4	1.29	78.5	2.1×10^{-6}	7.2×10^{-1}
Methoxyfenozide	368.5	3.72	3.3×10^0	0.74	207.0	1.6×10^{-4}	1.3×10^{-2}
Metrafenone	409.3	4.30	4.9×10^{-1}	1.45	100.0	1.3×10^{-1}	2.6×10^{-1}
Myclobutanil	288.8	3.17	1.3×10^2	1.24	70.9	4.3×10^{-4}	2.0×10^{-1}
Oxamyl	219.3	0.430	1.5×10^5	1.31	99.2	2.7×10^{-8}	1.8×10^{-2}
Oxathiapiprolin	539.5	3.66	1.8×10^{-1}	1.46	153.2	3.5×10^{-3}	1.4×10^{-3}
Penthiopyrad	359.4	4.62	1.4×10^0	1.26	108.7	7.7×10^{-3}	6.4×10^{-3}
Piperonyl butoxide	338.4	4.75	1.4×10^1	1.06	-80.0 ^a	2.3×10^{-6}	1.3×10^{-2}
Pirimicarb	238.3	1.70	3.1×10^3	1.18	91.6	3.6×10^{-5}	4.3×10^{-1}
Propamocarb	188.3	0.840	5.0×10^5	0.96	64.2	1.5×10^{-4}	7.3×10^2
Propineb	289.8	-0.260	1.0×10^1	1.81	150.0	8.0×10^{-8}	1.6×10^{-7}
Pydiflumetofen	426.7	3.80	1.5×10^0	1.55	112.7	1.1×10^{-4}	5.3×10^{-4}
Pymetrozine	217.2	-0.190	2.7×10^2	1.36	217.0	3.0×10^{-6}	4.2×10^{-3}
Pyrethrins	328.5	5.90	2.0×10^{-1}	0.86	142.0	3.0×10^{-1}	3.1×10^{-2}
Spinosad	732.0	3.90	1.5×10^1	0.51	107.0	1.0×10^{-3}	3.0×10^{-5}
Spiromesifen	370.5	4.55	1.3×10^{-1}	1.13	97.7	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}
Spirotetramat	373.5	2.51	3.0×10^1	1.23	142.0	7.0×10^{-8}	1.5×10^{-5}
Sulfoxaflor	277.3	0.802	5.7×10^2	1.52	112.9	6.8×10^{-7}	1.4×10^{-6}
Tebuconazole	307.8	3.70	3.6×10^1	1.25	105.0	1.0×10^{-5}	3.1×10^{-3}
Tebufenozide	352.5	4.25	8.3×10^{-1}	1.03	191.0	6.6×10^{-5}	1.6×10^{-4}
Teflubenzuron	381.1	4.98	1.0×10^{-2}	1.66	227.0	7.0×10^{-3}	1.3×10^{-5}
Thiacloprid	252.7	1.26	1.9×10^2	1.46	136.0	5.0×10^{-10}	8.0×10^{-7}
Thiamethoxam	291.7	-0.130	4.1×10^3	1.57	139.1	4.7×10^{-10}	6.6×10^{-6}
Thiodicarb	354.5	1.62	2.2×10^1	1.47	172.6	4.3×10^{-2}	2.7×10^0
Tolyfluanid	347.3	3.90	9.0×10^{-1}	1.53	93.0	7.7×10^{-2}	4.0×10^{-1}
Triadimefon	293.8	3.11	6.4×10^1	1.283	82.3	9.0×10^{-5}	6.0×10^{-2}
Triadimenol	295.8	3.08	5.6×10^1	1.237	110.0	3.0×10^{-6}	6.0×10^{-4}
Triforine	435.0	2.20	1.3×10^1	1.554	152.7	2.8×10^0	8.0×10^1

^a set as -80°C since the pesticide exists as an oil or liquid at ambient temperature and numerical data are not applicable.

Table 5. Spearman's correlation coefficients (r) and corresponding p -values for the observed correlation between logPF and physicochemical properties of pesticides in the JMPR dataset.

Physicochemical properties	Juice		Wet pomace		Dry pomace	
	r	p	r	p	r	p
logMw	-0.197	0.129	0.464	0.000	0.547	0.001
logK _{ow}	-0.327	0.007	0.673	0.000	0.759	0.000
logWs	0.334	0.006	-0.548	0.000	-0.612	0.000
logSg	-0.012	0.916	-0.073	0.646	-0.177	0.351
logMp	0.033	0.795	-0.072	0.646	-0.213	0.250
logHc	-0.314	0.010	0.295	0.037	0.224	0.243
logVp	-0.109	0.388	-0.223	0.121	-0.380	0.037

Spearman's correlation coefficients that were found to be statistically significant ($p < 0.05$) are highlighted in bold.

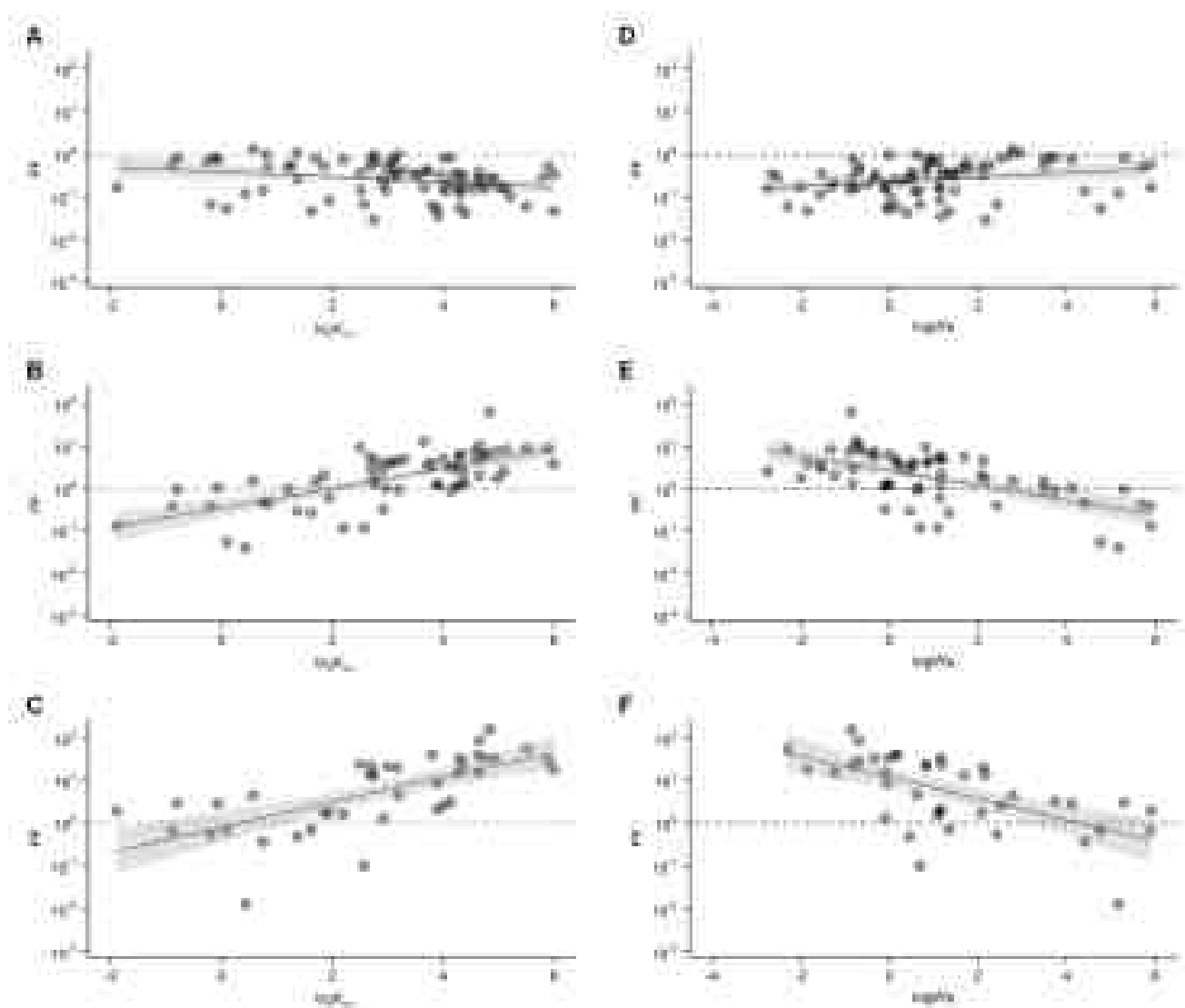


Fig. 1. Relationship between (A–C) PF and K_{ow} and between (D–F) PF and water solubility in (A, D) tomato juice, (B, E) wet pomace, and (C, F) dry pomace on the JMPR dataset.

Table 6. Regression equations obtained from multiple regression analysis with forced entry method for the JMPR dataset.

Commodity	Regression equation	<i>p</i> -values	R ²	VIF				
				logMw	logK _{ow}	logWs	logHc	logVp
Juice	logPF = - 0.482 - 0.0910logMw - 0.00936logK _{ow} + 0.0244logWs - 0.0268logHc - 0.00304logVp	0.148	0.101	2.5	3.9	8.7	9.0	7.7
Wet pomace	logPF = - 0.673 + 0.0311logMw + 0.243logK _{ow} - 0.0466logWs - 0.0600logHc + 0.0366logVp	< 0.001	0.480	2.6	4.2	9.0	8.6	7.7
Dry pomace	logPF = 1.26 - 0.554logMw + 0.263logK _{ow} - 0.172logWs - 0.103logHc + 0.0364logVp	< 0.001	0.504	3.1	3.7	11	14	10

Table 7. Spearman's correlation matrix between physicochemical properties of pesticides in tomato on the JMPR dataset.

Juice (n = 81)

Physicochemical properties	logMw	logK _{ow}	logWs	logSg	logMp	logHc	logVp
logMw	1.000	0.557	-0.679	0.153	0.185	0.274	-0.361
logK _{ow}		1.000	-0.789	-0.149	-0.127	0.575	-0.036
logWs			1.000	-0.133	-0.285	-0.550	0.236
logSg				1.000	0.412	-0.054	-0.200
logMp					1.000	-0.186	-0.510
logHc						1.000	0.571
logVp							1.000

Wet pomace (n = 62)

Physicochemical properties	logMw	logK _{ow}	logWs	logSg	logMp	logHc	logVp
logMw	1.000	0.533	-0.631	0.280	0.235	0.259	-0.466
logK _{ow}		1.000	-0.810	-0.083	-0.015	0.530	-0.220
logWs			1.000	-0.155	-0.337	-0.555	0.325
logSg				1.000	0.439	-0.032	-0.204
logMp					1.000	-0.048	-0.465
logHc						1.000	0.454
logVp							1.000

Dry pomace (n = 40)

Physicochemical properties	logMw	logK _{ow}	logWs	logSg	logMp	logHc	logVp
logMw	1.000	0.584	-0.627	0.074	0.095	0.304	-0.503
logK _{ow}		1.000	-0.767	-0.334	-0.236	0.533	-0.219
logWs			1.000	0.008	-0.234	-0.673	0.295
logSg				1.000	0.473	-0.118	-0.129
logMp					1.000	0.080	-0.319
logHc						1.000	0.380
logVp							1.000

Spearman's correlation coefficients that were found to be statistically significant ($p < 0.05$) are highlighted in bold.

Table 8. Regression equations obtained from regularized elastic net regression for the JMPR dataset.

Commodity	Regression equation	<i>p</i> -values	R ²	VIF				
				logMw	logK _{ow}	logWs	logHc	logVp
Juice	logPF = - 0.657 - 0.00816logK _{ow} + 0.0136logWs - 0.0178logHc	N/A	0.085	N/A	3.6	3.3	1.5	N/A
Wet pomace	logPF = - 0.319 + 0.189logK _{ow}	N/A	0.448	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
Dry pomace	logPF = 0.153 + 0.207logK _{ow} - 0.0530logWs - 0.0265logVp	N/A	0.478	N/A	3.3	3.4	N/A	1.1

N/A, not applicable

Table 9. Trueness and precision of pesticide measurements in RAC, juice, wet pomace, and dry pomace of tomato.

Pesticide	RAC				Juice			
	Spiked level (mg/kg)	Trueness (%)	Repeatability (RSD%)	Intra-laboratory reproducibility (RSD%)	Spiked level (mg/kg)	Trueness (%)	Repeatability (RSD%)	Intra-laboratory reproducibility (RSD%)
Pesticides for training data								
Acetamiprid	3	97.2	1.8	2.7	3	96.7	1.3	2.6
Amisulbrom	3	97.9	7.0	7.0	3	104.1	8.1	8.1
Azoxystrobin	3	99.1	2.3	3.0	3	99.1	1.5	2.1
Benthiavalicarb-isopropyl	3	98.8	2.4	2.6	3	99.0	1.0	2.6
Chlorantraniliprole	3	98.9	1.9	3.4	3	98.5	1.0	3.7
Cyazofamid	3	98.3	1.8	3.0	3	99.1	1.1	2.7
Cymoxanil	3	97.0	1.8	3.2	3	95.6	1.2	2.9
Cypermethrin ^a	3	98.4	3.5	4.1	3	96.8	1.5	4.4
Diethofencarb	3	97.2	1.6	3.7	3	96.7	0.7	4.5
Flubendiamide	3	99.1	2.4	3.0	3	99.0	1.2	2.5
Flufenoxuron	3	95.8	2.2	4.5	3	96.1	1.6	4.6
Imidacloprid	3	95.9	2.0	2.5	3	95.4	2.1	2.9
Lufenuron	3	96.0	2.8	5.6	3	95.8	1.8	7.4
Mandipropamid	3	98.9	2.5	3.3	3	98.6	2.7	3.0
Metalaxyl-M	3	98.7	2.1	2.7	3	98.1	1.0	3.1
Penthiopyrad	3	98.5	2.0	3.4	3	98.2	0.9	2.9
Pyraclostrobin	3	98.5	1.9	3.1	3	98.1	1.1	2.8
Thiacloprid	3	98.3	2.1	3.0	3	98.3	1.2	2.6
Thiamethoxam	3	91.9	2.1	2.9	3	90.1	1.2	3.0
Triflumizole	3	94.8	2.5	4.1	3	96.3	1.0	3.3
Pesticides for test data								
Boscalid	3	98.6	2.1	3.2	3	98.2	1.4	2.8
Clothianidin	3	95.3	2.7	3.1	3	94.3	1.1	2.9
(<i>E</i>)-Fenpyroximate	3	97.5	2.4	3.7	3	97.2	0.3	4.1
(<i>Z</i>)-Fenpyroximate	3	98.8	1.7	3.0	3	98.6	1.7	3.0

^a Sum of isomers.

Table 9. Trueness and precision of pesticide measurements in RAC, juice, wet pomace, and dry pomace of tomato (Continued).

Pesticide	Wet pomace				Dry pomace			
	Spiked level (mg/kg)	Trueness (%)	Repeatability (RSD%)	Intra-laboratory reproducibility (RSD%)	Spiked level (mg/kg)	Trueness (%)	Repeatability (RSD%)	Intra-laboratory reproducibility (RSD%)
Pesticides for training data								
Acetamiprid	10	94.8	0.9	2.8	10	97.1	0.7	1.8
Amisulbrom	10	90.7	4.7	4.7	30	93.2	4.4	7.2
Azoxystrobin	10	90.2	2.6	3.3	10	96.8	1.6	1.6
Benthiavalicarb-isopropyl	10	91.0	2.6	3.3	10	96.7	2.1	2.1
Chlorantraniliprole	10	90.2	3.1	4.2	10	95.2	2.3	2.5
Cyazofamid	10	89.3	1.9	2.6	5	98.2	1.1	1.5
Cymoxanil	10	93.7	1.3	2.9	2	94.6	2.1	3.3
Cypermethrin ^a	10	93.3	2.6	2.6	30	96.8	4.0	4.4
Diethofencarb	10	90.8	2.1	2.9	30	97.1	1.6	1.8
Flubendiamide	10	87.2	3.4	4.5	10	98.0	1.8	2.0
Flufenoxuron	10	90.1	1.7	3.6	30	97.8	1.4	1.5
Imidacloprid	10	94.1	0.9	2.5	5	95.5	0.8	2.9
Lufenuron	10	90.2	2.1	3.5	30	97.6	2.0	2.0
Mandipropamid	10	89.3	4.3	4.3	30	97.9	2.8	4.3
Metalaxyl-M	10	94.3	1.2	3.0	5	96.7	2.1	2.2
Penthiopyrad	10	89.0	3.0	3.2	30	97.8	0.7	1.7
Pyraclostrobin	10	88.7	2.2	2.9	30	97.5	1.0	1.5
Thiacloprid	10	95.2	1.0	2.4	10	97.4	0.7	1.7
Thiamethoxam	10	90.7	1.0	2.8	2	93.3	0.7	2.0
Triflumizole	10	89.0	2.3	3.5	10	98.9	0.4	2.0
Pesticides for test data								
Boscalid	10	90.4	3.1	3.9	30	97.9	1.0	1.6
Clothianidin	10	93.3	0.8	2.2	5	95.5	0.5	2.2
(<i>E</i>)-Fenpyroximate	10	90.8	1.7	2.2	10	97.3	2.0	2.0
(<i>Z</i>)-Fenpyroximate	10	88.8	1.3	2.9	10	97.8	1.4	2.0

^a Sum of isomers.

Table 10. Residues of pesticides in RAC, tomato juice, wet pomace, and dry pomace on the processing study.

Pesticide	Residue (mg/kg)				PF		
	RAC	Juice	Wet pomace	Dry pomace	Juice	Wet pomace	Dry pomace
Pesticides for training data							
Acetamiprid	0.840 ± 0.010	0.736 ± 0.012	0.883 ± 0.003	5.20 ± 0.04	0.88	1.1	6.2
Amisulbrom	0.645 ± 0.083	0.124 ± 0.014	2.59 ± 0.10	13.4 ± 0.5	0.19	4.0	21
Azoxystrobin	0.822 ± 0.007	0.0929 ± 0.0013	0.689 ± 0.014	3.96 ± 0.14	0.11	0.84	4.8
Benthiavalicarb-isopropyl	0.373 ± 0.004	0.0743 ± 0.0015	0.708 ± 0.011	3.84 ± 0.08	0.20	1.9	10
Chlorantraniliprole	0.358 ± 0.004	0.0829 ± 0.0015	0.537 ± 0.012	2.95 ± 0.07	0.23	1.5	8.2
Cyazofamid	0.534 ± 0.009	0.0338 ± 0.0015	0.896 ± 0.041	1.68 ± 0.07	0.063	1.7	3.1
Cymoxanil	0.382 ± 0.006	0.0663 ± 0.0008	0.0798 ± 0.0021	0.357 ± 0.003	0.17	0.21	0.93
Cypermethrin ^a	0.338 ± 0.021	0.0198 ± 0.0009	3.18 ± 0.17	17.4 ± 0.5	0.059	9.4	52
Diethofencarb	1.70 ± 0.02	0.215 ± 0.004	2.35 ± 0.04	12.7 ± 0.5	0.13	1.4	7.4
Flubendiamide	0.744 ± 0.022	0.0716 ± 0.0011	1.03 ± 0.02	5.47 ± 0.18	0.096	1.4	7.3
Flufenoxuron	0.409 ± 0.016	0.0623 ± 0.0005	2.00 ± 0.08	11.2 ± 0.7	0.15	4.9	27
Imidacloprid	0.237 ± 0.003	0.164 ± 0.004	0.218 ± 0.002	1.19 ± 0.04	0.69	0.92	5.0
Lufenuron	0.338 ± 0.012	0.0507 ± 0.0005	3.11 ± 0.26	16.9 ± 0.3	0.15	9.2	50
Mandipropamid	1.30 ± 0.02	0.187 ± 0.003	2.22 ± 0.18	12.9 ± 0.7	0.14	1.7	9.9
Metalaxyl-M	0.313 ± 0.003	0.209 ± 0.003	0.314 ± 0.012	1.72 ± 0.05	0.67	1.0	5.5
Penthiopyrad	0.688 ± 0.025	0.145 ± 0.003	3.96 ± 0.11	21.9 ± 0.3	0.21	5.8	32
Pyraclostrobin	0.250 ± 0.008	0.0334 ± 0.0003	3.75 ± 0.09	19.9 ± 0.8	0.13	15	80
Thiacloprid	1.02 ± 0.01	0.259 ± 0.005	0.453 ± 0.002	2.63 ± 0.04	0.25	0.44	2.6
Thiamethoxam	0.264 ± 0.003	0.152 ± 0.003	0.166 ± 0.002	0.990 ± 0.020	0.58	0.63	3.8
Triflumizole	0.190 ± 0.010	0.0170 ± 0.0002	1.28 ± 0.07	3.79 ± 0.15	0.090	6.8	20
Pesticides for test data							
Boscalid	1.05 ± 0.02	0.102 ± 0.002	2.00 ± 0.03	11.8 ± 0.5	0.097	1.9	11
Clothianidin	0.480 ± 0.007	0.266 ± 0.002	0.347 ± 0.006	2.01 ± 0.03	0.55	0.72	4.2
Fenpyroximate ^a	0.324 ± 0.005	0.0429 ± 0.0009	1.56 ± 0.11	8.52 ± 0.40	0.13	4.8	26

Data of residues are shown as mean ± SD (n = 3).

^a Sum of isomers.

Table 11. Spearman's correlation coefficients (*r*) and corresponding *p*-values for the observed correlation between logPF and physicochemical properties of 20 pesticides used in the development of the PF prediction model.

Physicochemical properties	Juice		Wet pomace		Dry pomace	
	<i>r</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>p</i>	<i>r</i>	<i>p</i>
logMw	-0.441	0.132	0.614	0.016	0.632	0.013
logK _{ow}	-0.653	0.010	0.873	0.000	0.798	0.000
logWs	0.624	0.015	-0.687	0.004	-0.600	0.021
logSg	0.081	0.761	-0.083	0.756	-0.137	0.719
logMp	0.086	0.761	-0.183	0.585	-0.200	0.530
logHc	-0.480	0.113	0.595	0.020	0.438	0.137
logVp	-0.132	0.761	0.156	0.649	0.035	0.918

Spearman's correlation coefficients that were found to be statistically significant ($p < 0.05$) are highlighted in bold.

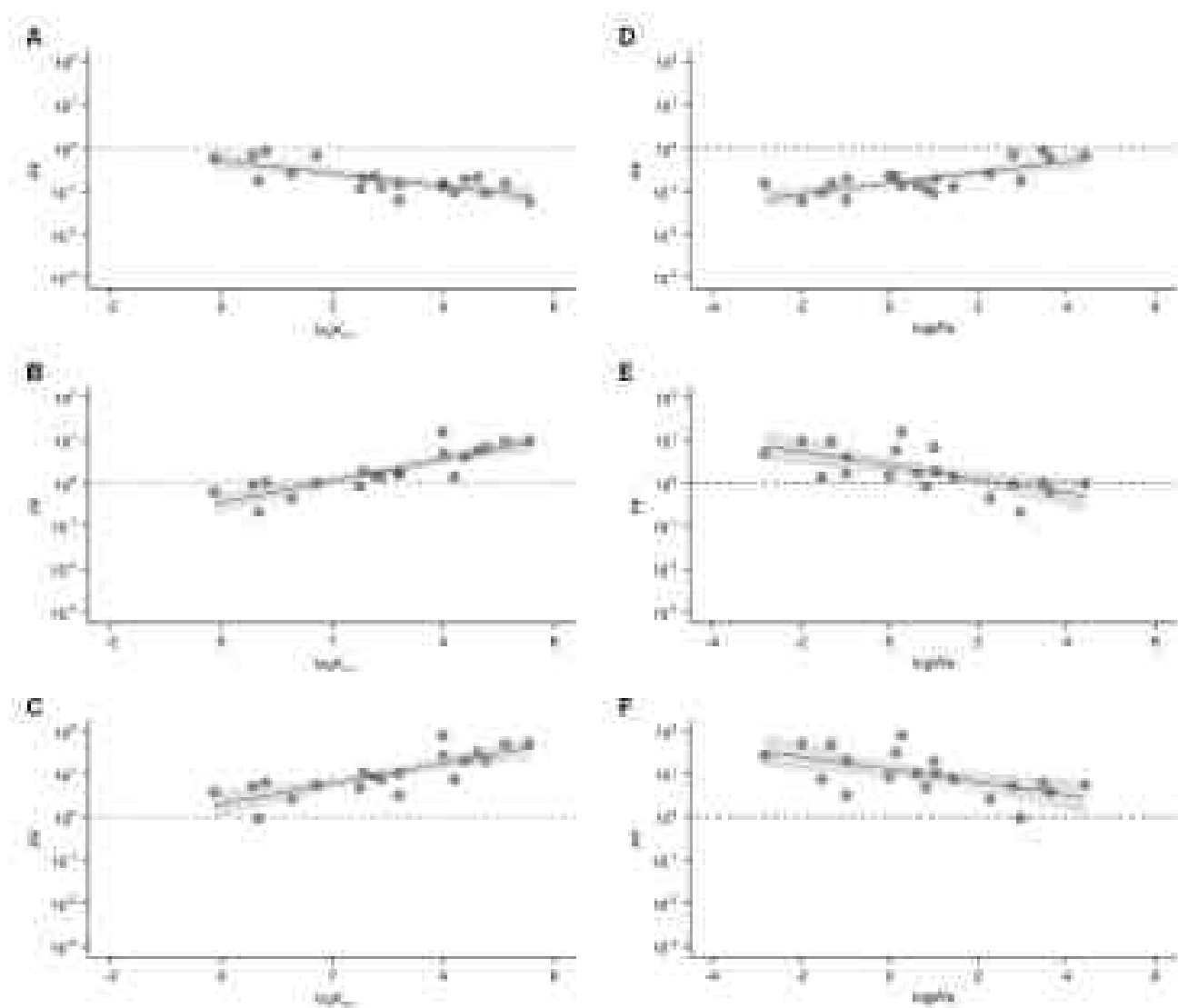


Fig. 2. Relationship between (A–C) PF and K_{ow} and between (D–F) PF and water solubility in (A, D) tomato juice, (B, E) wet pomace, and (C, F) dry pomace on the processing study.

Table 12. Spearman's correlation matrix between physicochemical properties of 20 pesticides used in the development of the PF prediction model.

Physicochemical properties	logMw	logK _{ow}	logWs	logSg	logMp	logHc	logVp
logMw	1.000	0.698	-0.841	0.206	0.334	0.086	-0.405
logK _{ow}		1.000	-0.812	-0.006	-0.105	0.589	0.099
logWs			1.000	-0.117	-0.326	-0.302	0.313
logSg				1.000	0.450	-0.382	-0.382
logMp					1.000	-0.331	-0.444
logHc						1.000	0.720
logVp							1.000

n = 20

Spearman's correlation coefficients that were found to be statistically significant ($p < 0.05$) are highlighted in bold.

Table 13. Regression equations obtained from multiple regression analysis with forced entry method for the processing study.

Commodity	Regression equation	<i>p</i> -values	R ²	VIF				
				logMw	logK _{ow}	logWs	logHc	logVp
Juice	logPF = - 3.08 + 0.911logMw - 0.0473logK _{ow} + 0.196logWs + 0.0477logHc - 0.0744logVp	0.004	0.678	5.2	7.5	12	12	10
Wet pomace	logPF = - 1.81 + 0.440logMw + 0.310logK _{ow} + 0.204logWs + 0.121logHc - 0.148logVp	< 0.001	0.808	5.2	7.5	12	12	10
Dry pomace	logPF = - 2.55 + 0.936logMw + 0.331logK _{ow} + 0.284logWs + 0.142logHc - 0.192logVp	< 0.001	0.769	5.2	7.5	12	12	10

Table 14. Regression equations obtained from regularized elastic net regression for the processing study.

Commodity	Regression equation	<i>p</i> -values	R ²	VIF				
				logMw	logK _{ow}	logWs	logHc	logVp
Juice	logPF = - 0.720 - 0.0431logK _{ow} + 0.0626logWs - 0.0149logHc	N/A	0.604	N/A	5.3	3.8	1.8	N/A
Wet pomace	logPF = - 0.314 + 0.221logK _{ow} + 0.00785logHc	N/A	0.732	N/A	1.6	N/A	1.6	N/A
Dry pomace	logPF = 0.389 + 0.00365logMw + 0.204logK _{ow}	N/A	0.633	2.1	2.1	N/A	N/A	N/A

N/A, not applicable

Table 15. Predictive performance of the model developed from elastic net regression for the processing study.

Commodity	Pesticide	PF		Ratio (Predicted/ Observed)	
		Observed	Predicted		
Juice	Pesticides for training data				
	Acetamiprid	0.876	0.373	0.43	
	Amisulbrom	0.192	0.125	0.65	
	Azoxystrobin	0.113	0.221	1.96	
	Benthiavalicarb-isopropyl	0.199	0.186	0.93	
	Chlorantraniliprole	0.232	0.194	0.84	
	Cyazofamid	0.0633	0.126	2.00	
	Cymoxanil	0.173	0.317	1.83	
	Cypermethrin	0.0585	0.0830	1.42	
	Diethofencarb	0.126	0.202	1.60	
	Flubendiamide	0.0963	0.142	1.48	
	Flufenoxuron	0.152	0.103	0.68	
	Imidacloprid	0.692	0.376	0.54	
	Lufenuron	0.150	0.0996	0.67	
	Mandipropamid	0.144	0.174	1.21	
	Metalaxyl-M	0.668	0.354	0.53	
	Penthiopyrad	0.210	0.132	0.63	
	Pyraclostrobin	0.133	0.160	1.20	
	Thiacloprid	0.255	0.321	1.26	
	Thiamethoxam	0.575	0.448	0.78	
	Triflumizole	0.0898	0.148	1.65	
		Pesticides for test data			
		Boscalid	0.0970	0.181	1.87
	Clothianidin	0.554	0.358	0.65	
	Fenpyroximate	0.133	0.0943	0.71	
Wet pomace	Pesticides for training data				
	Acetamiprid	1.05	0.640	0.61	
	Amisulbrom	4.01	4.20	1.05	
	Azoxystrobin	0.838	1.50	1.79	
	Benthiavalicarb-isopropyl	1.90	1.71	0.90	
	Chlorantraniliprole	1.50	1.70	1.13	
	Cyazofamid	1.68	2.41	1.44	
	Cymoxanil	0.209	0.630	3.02	
	Cypermethrin	9.42	8.17	0.87	
	Diethofencarb	1.38	1.96	1.42	
	Flubendiamide	1.39	3.43	2.47	
	Flufenoxuron	4.88	3.36	0.69	
	Imidacloprid	0.920	0.544	0.59	

Lufenuron	9.20	6.41	0.70
Mandipropamid	1.71	2.30	1.34
Metalaxyl-M	1.00	1.07	1.07
Penthiopyrad	5.76	4.91	0.85
Pyraclostrobin	15.0	3.36	0.22
Thiacloprid	0.445	0.779	1.75
Thiamethoxam	0.627	0.384	0.61
Triflumizole	6.77	5.29	0.78

Pesticides for test data

Boscalid	1.91	2.03	1.06
Clothianidin	0.723	0.638	0.88
Fenpyroximate	4.83	6.12	1.27

Dry pomace Pesticides for training data

Acetamiprid	6.19	3.64	0.59
Amisulbrom	20.8	19.7	0.95
Azoxystrobin	4.82	8.08	1.68
Benthiavdicarb-isopropyl	10.3	8.31	0.81
Chlorantraniliprole	8.25	9.13	1.11
Cyazofamid	3.15	11.2	3.56
Cymoxanil	0.935	3.42	3.66
Cypermethrin	51.5	33.8	0.65
Diethofencarb	7.44	9.69	1.30
Flubendiamide	7.35	18.0	2.44
Flufenoxuron	27.3	16.3	0.60
Imidacloprid	5.04	3.27	0.65
Lufenuron	50.0	27.6	0.55
Mandipropamid	9.9	11.2	1.13
Metalaxyl-M	5.48	5.57	1.02
Penthiopyrad	31.9	21.8	0.68
Pyraclostrobin	79.6	16.2	0.20
Thiacloprid	2.58	4.51	1.75
Thiamethoxam	3.75	2.35	0.63
Triflumizole	20.0	23.4	1.17

Pesticides for test data

Boscalid	11.3	10.02	0.89
Clothianidin	4.18	3.83	0.92
Fenpyroximate	26.3	26.2	1.00

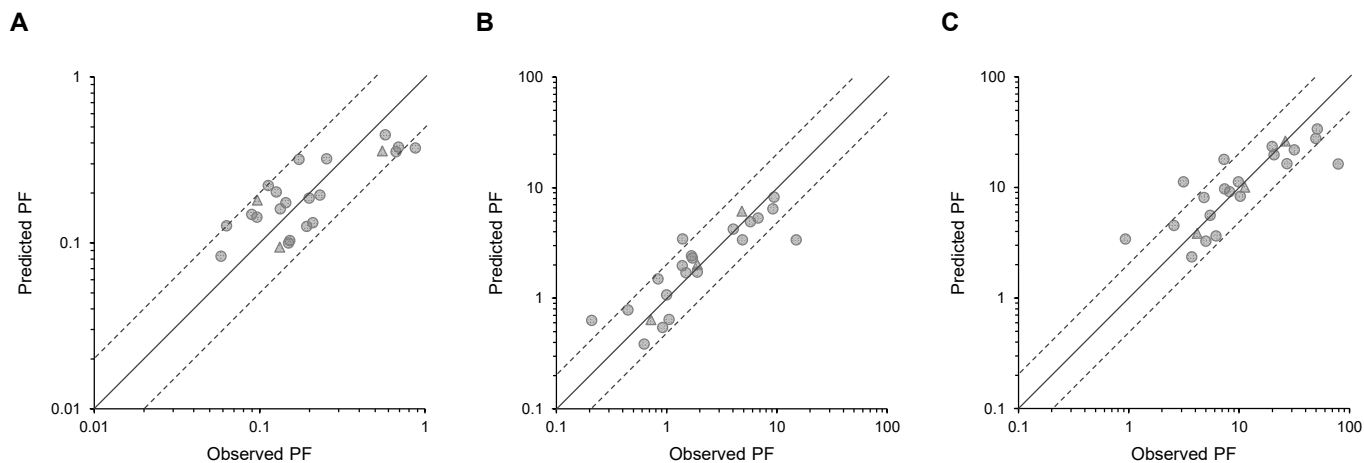


Fig. 3. Comparison of the observed and predicted PF in (A) tomato juice, (B) wet pomace, and (C) dry pomace on the processing study.

The observed and predicted PF values were taken from **Table 15**. The solid line passing through the origin represents the line of identity, and the dashed lines represent the 2-fold differences. Circles and triangles represent the pesticides for the training data and test data, respectively.