東京健安研セ年報 *Ann. Rep. Tokyo Metr. Inst. P.H.*, **54**, 16-24, 2003

農 産 物 中 の 残 留 農 薬

永 山 敏 廣*

Pesticide Residues in Agricultural Products

Toshihiro NAGAYAMA*

A simple and rapid method was investigated for the determination of pesticides in food. Then, we examined various kinds of pesticides in domestic and imported agricultural products regardless of the existence of the standard by using these methods. Organophosphorus , pyrethroid and other pesticides were found.

Translocation of pesticide from the peel to the flesh of fruit was investigated. The almost amount of organochlorine and organophosphorous pesticides does not move into the flesh. The relationship between the concentration ratio of the flesh to the peel and the pesticide solubility in water was determined by a simple correlative expression.

During the cooking process, the pesticide residue of the products decreased. Some residual pesticides were translocated into the cooking water from the raw materials according to the water solubility expression, and the pesticide remained in the processed food according to the Kow expression.

I expect that these relationships will be useful in determining the amount of pesticide residue after cooking.

Keyword：農産物 agricultural products，残留農薬 pesticide residue，分析法 analytical method，果皮 peel，果肉 flesh，調理 cooking，オクタノール・水分配係数 Kow，回帰式 regression expression

緒　　論

農薬は，農作物や花卉，樹木，芝などに害を及ぼす害虫や病原菌及びねずみやウィルスなどを防除し，雑草を除去する薬剤や作物の成長や開花などを制御する成長調節剤などの薬剤の総称である[1]．また，フェロモンなどの誘因剤や天敵なども農薬として取り扱われている．農薬は農作物の生産性を高める農業用資材として広く利用され，現在，食糧の安定供給のために必須なものとなっている．一方，農薬は病害虫や害獣以外の生物にも悪影響を及ぼす場合があり，その摂取による健康への影響が懸念されている．

市場流通される農産物中に残留する農薬量は食品衛生法の食品規格で規制され，現在130種類以上の食品に係る229種類の農薬の基準が設定されている[2]．平成14年，中国産冷凍ホウレンソウから規格基準を超えてクロルピリホスが検出され，さらに，国内生産地では無登録農薬が使用されたことが明らかにされるなど，残留農薬への不安が大きな社会問題となった．これら不安を払拭するためには，農産物中の農薬残留実態の把握が必要不可欠である．これらの結果に基づいて摂取量が推定され，摂取許容量との比較などから安全性が評価される．また，食事からの農薬摂取量をより精密に知るためには，食品中の農薬の分布及び調理加工工程における挙動などを把握することが重要である．これらの科学的データの裏付けにより，食品に残留した農薬を摂取して起こる健康被害を抑えるための行政的措置を的確に行うことができる．消費者の健康を衛る上で，また農薬に係る食品衛生の諸問題を解決する上で，実際に則した詳細な評価が求められている．

１．市販農産物中の農薬残留実態

１）残留農薬試験法の開発

農産物に残留した農薬を分析する方法には，厚生省あるいは環境省から告示された公定法[3, 4]の他に，食品衛生検査指針[5]や衛生試験法・注解[6]などに示される方法，書物[7, 8]及び学術雑誌に示された試験法などがある．

公定試験法は，基本的に基準の遵守を判断するための試験法である．食品衛生法の食品規格に係る公定法は厚生労働省から告示されるが，当然規格が設けられている農薬についてのみが分析対象となっている．得られた結果によっては罰則が適用されることから，高い精度が求められる．各農薬の物理・化学的性質を基に，それぞれに適した抽出，精製，測定手段が用いられ，また，代謝物などを含めた基準には別途試験法が設定されるなどの理由により，公定試験法の多くは個別試験法となっている．基準設定農薬数の増大に伴い，告示された公定試験法の数も増加し，平成15

＊東京都健康安全研究センター環境保健部　169-0073　東京都新宿区百人町3-24-1
＊Tokyo Metropolitan Institute of Public Health
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073 Japan

年10月1日現在121通りの試験法が告示されている．

分析対象農薬の数が増加するに伴い実施する試験法の数も多くなるため，多くの農産物について公定試験法をそのまま用いて農薬の残留実態を知ることは，多大な労力と時間を要し困難である．そこで，多くの農産物を対象に多種類の農薬を一斉に試験できる分析法の開発が求められている．農薬は有機リン系農薬，有機塩素系農薬，カーバメイト系農薬など，一定の特徴を有する農薬をグループ化することができる．これらの特徴を利用して，類型農薬を一斉に分析できる試験法が開発されている．また，分析機器の高度化に伴い，機器の高い分離能と検出の精度を利用した一斉分析法の開発も進んでいる．

（1）農薬個別試験法

平成15年10月1日現在，食品衛生法食品規格として101通りの個別試験法が告示されている．他に，特に簡易化を重視し，特定の農薬のみを迅速に精度良く分析する個別試験法もある．以下に著者らが検討，開発した試験法を示した．

ア．アラニカルブ試験法[9]

試料中のアラニカルブは，アセトンで抽出し酢酸エチルに転溶した後，PSAミニカラムで精製した．測定は，HPLCを用いて，紫外部吸収検出により行った．

イ．大豆中のグリホサート試験法[10]

グリホサートはホウ酸ナトリウム水溶液で抽出した．抽出液にオルトフタルアルデヒド・2-メルカプトエタノール混合溶液を加えて大豆中に大量に含まれているアミノ酸類をイソインドール誘導体とし，グラファイトカーボン及びODSのミニカラムで除去した．ポストカラムHPLCを用いて，酸化分解，蛍光誘導体化して測定した．

ウ．クロリムロンエチル及びトリベヌロンメチル試験法[11]

試料中のクロリムロンエチル及びトリベヌロンメチルは，アセトンで抽出し酢酸エチルに転溶した後，5％含水フロリジルカラム及びSAXミニカラムで精製した．フォトダイオードアレイ検出器を装着したHPLCを用いて測定し，吸収スペクトルにより確認した．

エ．シクロスルファムロン試験法[12]

試料中のシクロスルファムロンは，アセトンで抽出し酢酸エチル・*n*-ヘキサン（1：1）混液に転溶した後，イオン交換系のミニカラムで精製した．紫外部吸収検出器を装着したHPLCにより測定し，LC/MSを用いて確認した．

オ．ダイムロン試験法[13]

試料中のダイムロンは，アセトンで抽出し酢酸エチルに転溶した後，PSA及びSAXミニカラムで精製した．測定は，HPLCを用いて，紫外部吸収検出により行った．

カ．ビテルタノール簡易試験法[14]

試料中のビテルタノールは，アセトンで抽出し酢酸エチルに転溶した後，蛍光検出器を装着したHPLCにより測定した．検出されたビテルタノールはすべてGC/MSにより誤認のないことを確認した．本試験法により法違反の疑いが認められたときは，告示法により違反の確認を行った．

キ．プロパモカルブ試験法[15]

プロパモカルブは，試料からアセトン・水（7：3）混液で抽出した．穀類などは塩酸酸性下で抽出した．溶媒を留去して，残った水層を塩化ナトリウムで飽和し，ジエチルエーテルで洗浄した後，炭酸ナトリウムを加え弱アルカリ性下ジエチルエーテルで抽出した．脱水，溶媒留去後，酢酸エチルを加えGC用試験溶液として，FTDを装着したキャピラリーGCで測定した．

ク．マレイン酸ヒドラジドの簡易試験法[16]

試料中のマレイン酸ヒドラジドは，水で抽出し，ACCUCATミニカラムで精製した．測定は，HPLCを用いて，紫外部吸収検出により行った．なお，本簡易試験法はマレイン酸ヒドラジド原体のみを測定対象としている．

ケ．メタベンズチアズロン試験法[17]

試料中のメタベンズチアズロンは，アセトンで抽出しn-ヘキサンに転溶した後，PSAミニカラムで精製した．測定は，HPLCを用いて，紫外部吸収検出により行った．

（2）農薬一斉試験法

平成15年10月1日現在，食品衛生法食品規格には2農薬以上を同時に分析する試験法が20通り示されている．それらのうち5農薬以上を同時に分析できる試験法は9試験法である．以下に著者らが検討，開発した試験法を示した．

ア．有機リン系農薬試験法

特にGC条件を中心に検討した．

試料抽出液は，着色時など必要に応じてミニカラムで簡易に精製した．GCには，極性の異なる2種類のカラムDB-210（0.53mm i.d.×30m，膜厚1.5μm；J&W社製）及びDB-1（0.53mm i.d.×30m，膜厚1.0μm；J&W社製）をそれぞれ炎光光度型検出器（FPD）及びアルカリ熱イオン化検出器（FTD）に装着し，同時に注入して得られた2種類のデータを比較して，定性，定量した．検出された農薬はすべてGC/MSで確認した．

イ．有機塩素系及びピレスロイド系農薬試験法[18]

試料抽出液をフロリジルミニカラムで2分画に精製した．GCの2つの注入口にそれぞれ2種類のカラムDB-5ms（0.25mm i.d.×30m，膜厚0.25μm；J&W社製）及びSPB-608（0.25mm i.d.×30m，膜厚0.25μm；スペルコ社製）を2本ずつ計4本接続し，それぞれ電子捕獲型検出器（ECD）に装着した．精製した2画分の試料抽出液を各注入口に同時に注入し，得られた2組計4つのクロマトグラムを比較して，定性，定量した．検出された農薬はすべてGC/MSで確認した．

ウ．N-メチルカーバメイト系農薬試験法[19,20]

試料中のN-メチルカーバメイト系農薬をアセトンで抽出し，ジクロロメタンに転溶した後，ポストカラムシステムを応用したHPLCを用いて測定した．試料由来の妨害が多い場合は，ENVI-Carb，PSA及びSAXカートリッジを直列に接続したミニカラムで精製することにより，精度良く分析できた．検出された農薬はすべてLC/MSで確認した．

エ．含窒素系農薬試験法[21]

試料抽出液をシリカゲルミニカラムで簡易に精製した．２種類のカラム NB-54A（0.32mm i.d.×25m，膜厚 0.25 μm；HNU-Nordion 社製）及び NB-1701A（0.32mm i.d. ×25m，膜厚 0.25 μm；HNU-Nordion 社製）を同一の注入口に並列に接続し，それぞれアルカリ熱イオン化検出器（ATD）に装着した．精製した試料抽出液を保持指標溶液と共に注入して，保持指標により定性し，その基準物質を用いた内部標準法により定量した．検出された農薬はすべて GC/MS で確認した．

オ．既存分析法を利用した試験法[22-24]

チフルザミド及びシメトリン，フェンプロパトリンは，既存公定法のカフェンストロール等試験法及び BHC 等試験法をそのまま利用して測定できた．

カ．GC/MS による農薬一斉分析法[25]

農作物からアセトニトリルで抽出し，ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）及び PSA 及びシリカゲルミニカラムにより精製した．GC/MS（SIM）で 110 農薬を一斉に測定した．

添加回収率は，77 農薬がほぼ 70～120%，13 農薬が 120% を超え，20 農薬は低い回収率であったが，スクリーニング法としての適用は可能であった．

２）農産物中の農薬残留実態

厚生労働省告示試験法，残留農薬分析法及び著者らの方法を用いて調査した．

（１）国内産農作物

市販農作物のほとんどは，農薬取締法の農薬使用基準に基づく防除基準に従って農薬を適正に使用しながら栽培された慣行栽培品である．一方，近年の農薬に対する消費者の不安に対応して，無農薬栽培や減農薬栽培など，より農薬使用を減らして栽培された農作物も市販されている．そこで，慣行栽培品と共に，無・減農薬栽培表示品及び有機表示品についても併せて農薬の残留実態を調査した．

a. 慣行栽培品[26-28]

昭和 52 年度以降，食品衛生法の食品規格が設定されていない農薬も対象として実態調査を実施してきた．2000 年４月から 2003 年３月まででは，東京都内で市販された野菜，果実類合わせて 30 品種 159 検体について残留実態調査を行った．ピラゾール系殺虫剤クロルフェナピル，ピレスロイド系殺虫剤フェンプロパトリン及びジカルボキシイミド系殺菌剤プロシミドンなどが比較的高い頻度で検出される傾向が見られた．食品衛生法違反事例は，アクリナトリンがイチゴ１検体から見出された．

b ．無・減農薬栽培品

2000 年１月に農林水産省告示により JAS 規格として表示基準が設けられ，2001 年４月より厳格に区別されるようになった．1988～1994 年度に 30 品種 123 検体を調査したが[29]，11 品種 26 検体から 14 種類の農薬が検出された．表示が厳しく規制される直前の 2000 年４月から 2001 年３月までに東京都内で市販された野菜，果実類合わせて 27 品種 80 検体について調査した[26]．19 品種 35 検体から 17 種類の農薬が検出され，検出頻度などにほとんど変化は見られなかった．

検出された農薬のほとんどは慣行栽培品から高頻度で検出される農薬であり，これら農薬が検出された作物の種類も慣行栽培品と良く一致していた．

c. 有機農産物[27,28]

2001 年４月から 2003 年３月までに東京都内で市販された有機栽培表示の野菜，果実類合わせて 19 品種 31 検体について調査した．検出頻度は低いものの，EPN やフェニトロチオンなど４種類の農薬が検出された．これらのうち，バレイショから検出されたホスチアゼートは食品衛生法の基準値を超えていた．改正 JAS 法の施行により，農薬の検出頻度はかなり少なくなってきている．今後さらに検査認証制度が徹底されていけば，検出事例や違反事例は見られなくなっていくものと思われる．

（２）輸入農作物[30-35]

昭和 57 年度より，毎年検査農薬数を増やしながら残留実態を調査してきた．2000 年４月から 2003 年３月までには東京都内で市販された野菜類，きのこ類，果実類，穀類，豆類及び種実類合わせて 86 品種 738 検体について残留実態調査を行った．アジア地域産の野菜では，クロルピリホス，メタミドホス，オメトエートなどの有機リン系殺虫剤やシペルメトリン，フェンプロパトリン，フェンバレレートなどのピレスロイド系殺虫剤が高い頻度で検出された．また，レモンやオレンジなどのかんきつ類では防ばい剤であるイマザリル及びチアベンダゾール（TBZ）の検出頻度が高かった．中国産の未成熟エンドウ及びホウレンソウで食品衛生法の基準値を超える事例が計３例見られた．

国内産及び輸入農産物からは，検出された農薬の種類は若干異なるものの，ほぼ同様の検出頻度及び濃度で種々の農薬が検出された．今のところ，いずれも残留濃度は低く，基準を超えて検出された事例は５例（2000 年４月～2003 年３月）のみであった．

農産物に残留する農薬は，表面に毛が生えているか表面が凸凹しているもの，重量当たりの表面積が大きいもの，表皮に精油層など農薬を溶かし込む層を有するものなどの形状に特徴があるものや，病害虫により傷みやすい脆弱な作物などから，比較的高い頻度で検出される傾向が認められた．

２．果実における農薬の残留部位と内部への移行[36]

モモやバナナ，キウィフルーツなど果実類の多くは果皮を除去した果肉を食用としている．また，かんきつ類もマーマレードを作製する以外は，果肉のみを喫食することが多い．そこで，可食部である果肉にどの程度の農薬が移行しているかを把握することが，食品衛生上重要となる．

Table 1. Typical Contents of Pesticides in Peel and Flesh of Crops

Pesticide	Crop	Portion	Contents (ppm)							
Chlorpyrifos	Lemon	peel	0.02,	0.03,	0.03,	0.05,	0.10,	0.10,	0.13,	0.17
		flesh	ND[1],	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND
	Orange	peel	0.02,	0.03,	0.11,	0.11,	0.27			
		flesh	ND,	ND,	ND,	ND,	ND			
	Banana	peel	0.01,	0.02,	0.03,	0.03,	0.03,	0.04,	0.16	
		flesh	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND	
Ethion	Grapefruit	peel	0.07,	0.14,	0.15,	0.23,	2.0			
		flesh	ND,	ND,	ND,	ND,	ND			
Chloro-Benzilate	Lemon	peel	0.02,	0.02,	0.03,	0.03,	0.04,	0.06,	0.06,	0.06,
		flesh	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,	ND,
		peel	0.14,	0.15,	0.36,	0.70,	1.5,	1.5,	1.9,	3.7
		flesh	ND,	ND,	ND,	Tr[2],	ND,	0.01,	Tr,	0.03
Iprodione	Peach	skin	0.06,	1.5,	1.8,	2.5				
		Flesh	ND,	0.02,	0.01,	Tr				
Carbaryl	Lemon	peel	Tr,	Tr,	0.31,	17				
		Flesh	ND,	ND,	ND,	0.34				
	Grapefruit	peel	0.03,	0.06,	0.28					
		Flesh	ND,	ND,	ND					
Bitertanol	Banana	peel	0.96,	1.0,	1.3,	1.8,	6.2			
		Flesh	ND,	0.01,	0.02,	0.01,	0.02			
Imazalil	Lemon	peel	0.08,	0.24,	0.34,	0.71,	3.8,	4.2,	5.6,	
		Flesh	ND,	0.01,	0.02,	0.07,	0.52,	0.42,	0.45,	
		peel	5.9,	6.3,	7.3					
		flesh	0.12,	0.19,	0.25					
2,4-D	Lemon	peel	0.04,	0.05,	0.27,	0.29,	0.39,	0.41,	1.0	
		flesh	ND,	ND,	0.03,	0.03,	0.01,	0.02,	0.06	

1) ND：not detected.
2) Tr：below 0.01ppm.

1）果皮及び果肉中の農薬残留

（1）果肉／果皮濃度比

農薬が検出された 18 品種 80 検体を対象として，果皮及び果肉中の濃度を比較，検討した．

果肉からの検出頻度や果皮中の濃度に対する果肉中の濃度の比（果肉／果皮濃度比）は，有機リン系及び有機塩素系農薬などは低く，トリアゾール系農薬のビテルタノール，ベンゾイミダゾール系農薬のイマザリル，フェノキシ系農薬の 2,4-Dなどは比較的高い傾向が見られた（Table 1）．

事例数が少なく，果肉からの検出濃度に若干のばらつきは見られたものの，農薬の種類により果肉／果皮濃度比に差が見られた．今回検討した有機リン系及び有機塩素系農薬は脂溶性が高く，果皮中のワックス成分への溶解，結合など，農薬の物理・化学的性質や作物成分との相互作用などにより果皮中に留まりやすいと推察された．

（2）果肉中濃度の推察

農薬が使用されてから販売に供されるまでの時間が長い場合，表面に付着した農薬は時間の経過に伴い徐々に内部に移行し，果皮中の濃度と果肉中の濃度はその農薬の物性などにより一定の関係に収束されると考えられた．

レモンから検出されたイマザリルについて，

$$\log(\text{果肉中濃度}) = -1.22 + 0.924 \times \log(\text{果皮中濃度})$$

$$\gamma = 0.892$$

の関係が導き出された．この回帰式からは，レモン中のイマザリルは果皮中濃度が 0.14ppm 以上で果肉から 0.01ppm 以上検出されることが算出できる．また，レモンは果皮及び果肉の重量比が約 47：53 であることから，全果として 0.07ppm 以上で果肉から 0.01ppm 以上検出されることが推測できる．レモン全果に設定されている農薬の規格基準値 5.0ppm では，果肉から 0.54ppm 検出されると算出される．農薬の摂取量を考察する上で，有用な示唆を与えると考えられた．

2）農薬の水溶解度と果肉／果皮濃度比との関係 [36]

作物に散布された農薬の果肉への移行は，水への溶解度に関係するといわれている．そこで，果肉／果皮濃度比と水溶解度（mg/L）の相関について検討を加えた．

果肉からの検出例が多かったレモンについて各農薬の濃度比を比較した（Table 2）．果肉への移行は，イマザリル及び 2,4-Dが最も移行しやすく，次いでカルバリル，クロルベンジレート及びジクロラン，クロルピリホスの順となり，水溶解度の大きさの順位と一致した．

レモンから検出されたクロルベンジレート，カルバリル，イマザリル及び 2,4-Dの果皮／果肉濃度比と水への溶解度との関係は，

$$\text{濃度比}(\%) = -2.61 + 3.14 \times \log(\text{溶解度}) \quad \gamma = 0.980$$

の相関式で表わされた．また，バナナ，キウィフルーツ，ライチ及びモモなど種々の果実について，パラチオン，クロルベンジレート，イプロジオン，ビテルタノールなど他の農薬も含めて検討したところ，

$$\text{濃度比}(\%) = -0.99 + 2.41 \times \log(\text{溶解度}) \quad \gamma = 0.942$$

の関係が導き出された．

Table 2. Contents of Pesticide Detected from Peel and Flesh of Lemon

Pesticide	Solubility in water (mg/L/temp)	Contents (ppm)	Concentration ratio[1] (%)
Imazalil	1,400 /20°	0.08[2] (ND)[3], 0.24～7.3(0.01～0.52)	6.7±3.9
2,4-D	620 /20°	0.04～0.05(ND), 0.27～1.0(0.01～0.06)	7.0±3.6
Carbaryl	120 /20°	Tr～0.31(ND), 17(0.34)	2.0
Chlorobenzilate	10 /20°	0.02～0.36(ND), 0.70～3.7(Tr～0.03)	0.7±0.1[4]
Dicloran	6.3 /20°	0.02～0.05(ND), 0.05(Tr)	T[5]
Vinclozolin	3.4 /20°	Tr(ND)	N[6]
Chlorpyrifos	1.4 /20°	0.02～0.17(ND)	N

1) The ratio of concentration in the flesh to it in the peel.
2) The value range indicate pesticide residue in or on the peel.
3) The value in parentheses indicate pesticide residue in flesh.
4) Concentration ratio, average ± SD
5) T：detected trace level in the flesh, so not calcurated.
6) N：not detected in the flesh.

果肉／果皮濃度比と水への溶解度との間には密接な関係があり，水溶性の高い農薬ほど濃度比が高いという正の相関のあることを，関係式から明らかにすることができた．

3．農作物の浸漬加工過程における農薬の溶出パターンの解析

生鮮農作物は，洗浄後，生食あるいは加熱調理されて喫食される．ヒトの健康への影響は，実際に摂取された農薬の種類や量によるため，喫食時の農薬残存状況を知ることが重要である．また，調理加工に伴う農薬の減衰パターンが把握されれば，多くの農薬について摂取時における残存量の推測が可能となり，農薬摂取に係る非常に有用な示唆が得られる．

1）有機リン系農薬の茶湯への移行[37,38]

有機リン系農薬を検出した茶葉を用いて，茶湯への移行を検討した．茶葉から茶湯への浸出率は，メチダチオンが最も高く，次いで，クロルフェンビンホス-Z，フェニトロチオン，クロルフェンビンホス-Eの順であった（Fig. 1）．

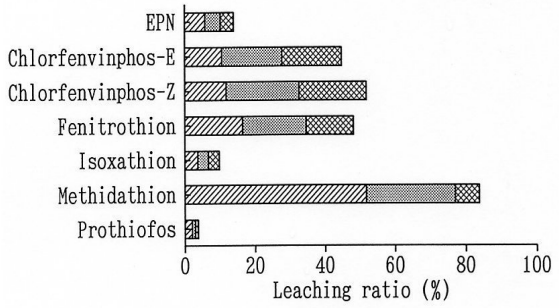

Fig.1. Leaching Ratio of Organophosphorus Pesticides into Tea from Tea Leaves

：first leaching, ：second leaching, ：third leaching

2回目あるいは3回目の浸出の方が茶葉中残留量に対する浸出量の割合が多くなることもあり，茶葉組織の柔軟性の影響が観察された．各農薬の茶湯への浸出率と溶解度の関係は，

log(茶湯への浸出率(%)) = 0.43 + 0.45 × log(溶解度(mg/L)) γ=0.896

の相関式で示され，溶解度の高い農薬ほど茶湯中に移行した．

2）果実中有機リン系農薬の果実酒中への移行[39]

生鮮イチゴ中の農薬は，その一部が酒中に移行した．イチゴ中の農薬量は浸漬1～3日で急速に減少し，以後徐々に減少した．酒中の濃度は浸漬1日後が最も高く，以後徐々に減少した．

グレープフルーツ果皮中のエチオンは，浸漬3日後まで急速に減少した．また，酒中のエチオン量は，1日後で生鮮果皮中残留量の約7％が移行したが，その後徐々に減少し，その挙動は，イチゴ酒作製時と類似していた．

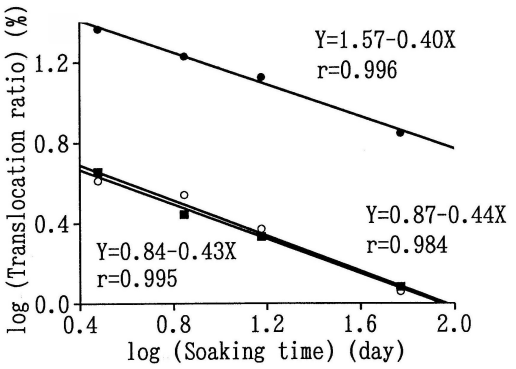

Fig.2. The Relationship Between the Translocation Ratio of Pesticides and the Number of Days of Soaking (Afrer the First Day) in Strawberry and Grapefruit Wine Preparation

●：dialifos in strawberry wine
○：prothiofos in strawberry wine
■：ethion in grapefruit wine

農薬の酒中への移行率（生鮮果実中の農薬量に対する酒中への移行量）は，浸漬1日で最大値を示し，その後徐々に減少した．農薬の浸漬後1日目以降の減少する速さは，

浸漬日数の対数に対して濃度の対数が直線的に減少した（Fig. 2）．いずれの場合も回帰式の傾きがほとんど同じであり，原材料中の農薬と浸漬時間の経過に伴う酒中への移行量について，

$$\log(\text{酒への移行率}(\%)) = A - 0.4 \times \log(\text{浸漬日数})$$

$$\gamma \geqq 0.984$$

A：１日浸漬後の移行定数

の関係を導き出すことができた．

一方，農薬が一次反応で減少し，その傾きが一定であれば，浸漬１日後の酒中への移行量からｎ日後に残存する農薬量が推定できる．すなわち，浸漬１日後の移行量を T_1，傾き係数をＣとすると，ｎ日後の残存量Ｔｎは，

$$\log(T_n) = \log(T_1) - C \times \log(n)$$

で示される．従って，

$$T_n = 10^{\log(T1) - C \times \log(n)} = \frac{10^{\log(T1)}}{(10^{\log(n)})^C} = \frac{T_1}{n^c}$$

となり，ｎ日後の残留量が１日後の酒への移行量から算出できる．１日後の移行量は溶解度に依存していると考えられ，飲用時における酒中の農薬量も，溶解度によって大きく違うことになる．今回得られた相関式から，イチゴ酒ではＣ　0.3 が導かれ，一般に飲用に供する 60 日後における残留量は，

$$T_{60} = \frac{T_1}{60^{0.3}} \quad \frac{T_1}{3.42} \quad 0.3 \times T_1$$

で表された．このことは，１日後の移行量の約 30%が飲用時に残存していることを表しており，飲用時における農薬摂取量が推測できると考えられた．

４．農作物の加熱処理過程における農薬の減衰パターンの解析

加熱調理に伴い，農薬は加熱分解，あるいは揮散などにより減少するといわれている．そこで，加熱調理に伴う農薬の挙動を検討し，種々の農薬の減衰パターンを把握して，喫食時の農薬残留量の推測を試みた．また併せて加熱分解生成物についても検討を加えた．

１）冷凍ポテト中のクロルプロファムの調理加工に伴う挙動[40)]

冷凍ポテトを 180℃の大豆油で４分間揚げてフライドポテトを作製した．ポテト中のクロルプロファムの約 20%が揚げ油に移行し，フライドポテト中には，移行しなかった分がほとんどそのまま残存した．揚げ油に移行したクロルプロファムは，ポテトを揚げる際に水と交換される油とともにポテトに移行した．

250℃のオーブンで 20 分間焼いたときは，冷凍ポテト中のクロルプロファム量の約 20%が減少し，大豆油で揚げたときとほぼ同じ割合でベイクドポテトに残存した．

オーブン調理で観察されたクロルプロファムの減少は油で揚げたときと異なり油への移行がないため，加熱分解に基づくと考えられた．また，加熱分解物として *m*-クロロアニリンの生成が確認された．

m-クロロアニリンは，210℃以上で５分間，あるいは 180℃の大豆油中で２時間以上加熱すると生成が確認できるが，冷凍ポテトを調理しても皮付きポテトをオーブンで焼いたときにごく少量検出されるのみで，フライドポテトからは全く検出されなかった．*m*-クロロアニリンは揮散しやすく，大豆油に溶解した後も速やかに消失した．従って，皮付きポテトのように表皮が蓋となって揮散を抑えたときにわずかに残ることはあっても，ほとんどは揮散し，製品からは検出されないと考えられた．

２）ホウレンソウの調理加工時における農薬の減衰[38)]

（１）ゆでる

ホウレンソウ及びゆで水中の農薬は，ゆでた後それぞれ減少した（Fig. 3）．農薬が残存した割合は，農薬の種類により異なっていた．

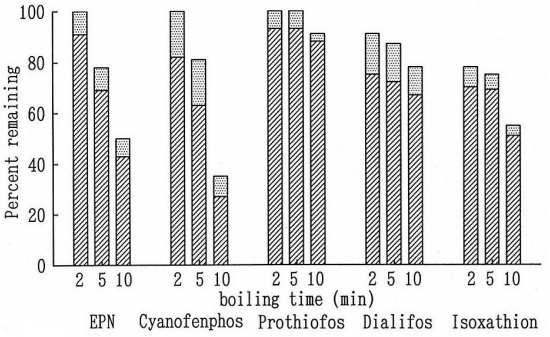

Fig.3. Effect of Boiling on Pesticide Residues in Spinach
▨：in boiled spinach,　▩：in cooking water

ホウレンソウ中の農薬がゆで水に移行した割合（移行率）と各農薬の水溶解度との間に密接な関係が認められた．ゆで水に移行した農薬は，ホウレンソウからの移行量より加熱が継続されることによる減少量の方が非常に大きいことが示された．

一方，ゆでた後のホウレンソウ中に残存する農薬は，オクタノール・水分配係数（K_{ow}）に従い減少し，ホウレンソウ中残存率と K_{ow} との間に良好な相関を示すデータが得られた（Fig. 4）．

回帰式の傾きは，調理時間が長くなるに従い急勾配になった．これは，ホウレンソウ中の農薬が，加熱時間が長くなるに従い，ゆで水中へ移行する，あるいは，加熱分解や揮散される量が多くなるためと考えられた．一方，処理時間の経過に伴い勾配係数が増大し，$\log K_{ow}$ が 6.6，残存率は約 100%の一点に収束することを見出した．これは，$\log K_{ow}$ が 6.6 以上の農薬は，沸騰水中でほとんど減少すること

なくホウレンソウに残存することを示す．従って，ホウレンソウに残留した農薬のうち K_{ow} 値が 4,000,000 以上の農薬は，ゆで水中に移行せずにホウレンソウ中に残存し，また，ほとんど加熱による揮散や分解も起こさないと推察され，生鮮農作物に残留した農薬がそのまま摂取されると考えられた．

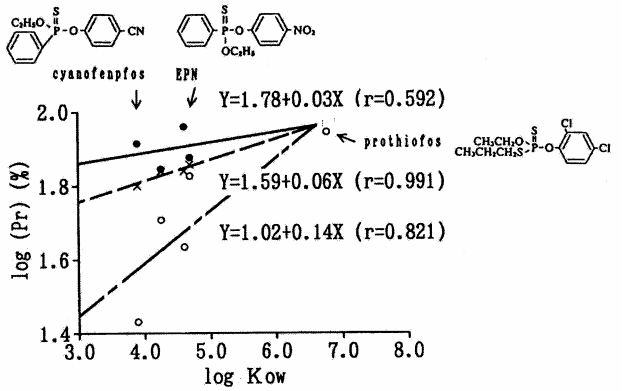

Fig.4. Relationship Between Kow and Pesticide Residue in Boiled Spinach

—●— : boiled for 2 min, ……×…… : boiled for 5 min
— ○ — : boiled for 10 min
Pr : the percent remaining

（2）炒める

ホウレンソウ中の農薬は，大豆油で炒められるとやや減少した（Fig. 5）．残存量は，調理時間が長くなるに伴いさらに減少した．また，炒めた場合も，ホウレンソウ中に残存した農薬は，K_{ow} と密接な関係が認められた．

一方，ゆでる工程に比較し炒める工程は直火で高熱処理されることを考慮すると，比較的高い残存率であった．炒める工程では油を使用するため，農薬はこの油中に溶け込み，この油がいわゆるキーパーとなって，農薬の揮散や分解が抑えられ，比較的残存量が多くなったと考えられた．

3）イチゴの調理加工時における農薬の減衰[38]

イチゴジャムを作製して検討した．イチゴ中の有機リン系農薬は，製造工程に従い徐々に減少した．洗浄に伴う農薬の洗浄水への移行は，水への溶解度の大きさにほぼ比例していた．その後の，加熱工程における農薬の減少は比較的少なかった．ホウレンソウを調理したときと同様，ジャム中残存率と K_{ow} との間に正の相関が認められた．

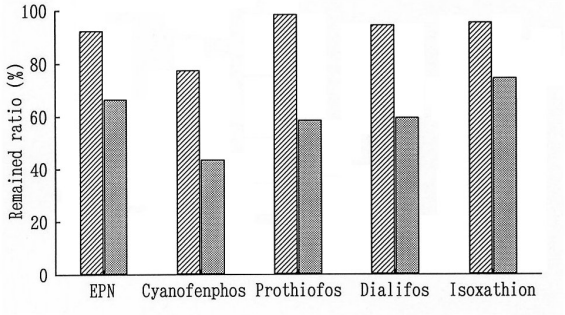

Fig.5. Effect of Frizzling on Pesticide Residues in Spoanach

▨ : frizzled for 2 min, ■ : frizzled for 5 min

4）オレンジ及びグレープフルーツの調理加工時における農薬の減衰[38]

（1）マーマレード

オレンジ中の有機リン系農薬は，製造工程に従い徐々に減少した．マーマレード中の農薬の残存率は，メカルバムが最も高く，次いでフェニトロチオン，ピリダフェンチオンの順であり，メチダチオンが 29%と低かった以外はいずれも生鮮品中残留量の 50%以上が残存した．マーマレード中の残存率と各農薬の有する $\log K_{ow}$ との間に高い相関性が認められ（Fig. 6），加熱を伴う調理後に残留する農薬量は，K_{ow} と密接な関係があることが再確認された．

生鮮グレープフルーツ中のエチオンは，水洗工程中にその 46%が洗浄水中に移行した．その後の加熱工程を経てマーマレード作製後の残存率は 41%であった．

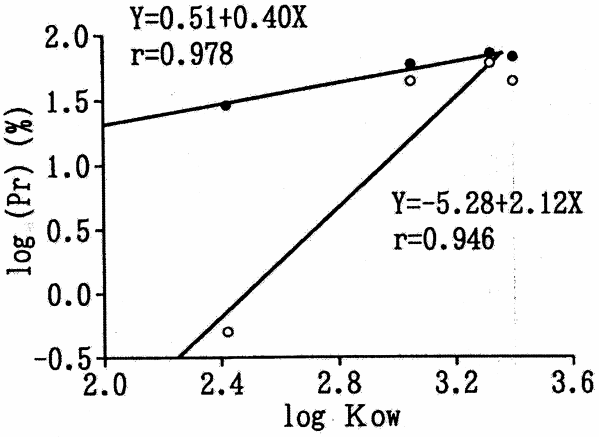

Fig.6. Relationship Between Kow and Pesticide Remaining in the Cooked Orange

—●— : marmalade, —○— : candied peel
Pr : the percent remaining

（2）ピール

オレンジピール作製後の残存率は，メカルバムが最も高く，次いでピリダフェンチオン及びフェニトロチオンであった．メチダチオンはほとんど残存しなかった．メチダチオンは，特に加熱を伴う処理後の減少が大きく，加熱により容易に分解あるいは揮散することが示唆された．ピール中の残存率と各農薬の有する $\log K_{ow}$ との間にも高い相関性が認められた（Fig. 6）．ピール製造時の方がマーマレード製造時に比較して，回帰式の傾きが急勾配であり，残存量も少ない傾向が認められた．これは，ピール製造時の方が加熱工程が多く，加熱時間が長いことによると考えられた．また，$\log K_{ow}$ が約 3.5 の農薬はほぼ 100%残存した．ホウレンソウの沸騰水処理に比較して加熱時間は長いものの水への移行が少ないため，より小さな K_{ow} 値を有する農薬でも残存量が多くなると考えられた．

生鮮原材料中に残留した農薬は，K_{ow} に従い加熱調理後の食品に残存した．これらの関係は，一次相関式で示された．相関式の係数は，同じ調理方法では農薬の種類に関わらずほぼ等しかった．同じ材料を用いて調理したときは，

調理時間が長いなど調理条件が厳しいほど傾き係数が大きくなり，相関式は一点に収束した．この収束点の $\log K_{ow}$ は，ゆでこぼしでは約7，油で炒めたときが約5，マーマレード及びピール作製時でいずれも約 3.5 であった．従って，調理方法により農薬の残存率は異なるものの，$\log K_{ow}$ が4以上の農薬は調理済み食品に比較的残存しやすく，6以上では調理によって農薬の残存量が少なくなることはほとんどないと考えられた．農薬の摂取量を考える上で，加熱調理による影響を考慮する際の有用な示唆が得られた．

おわりに

多くの農産物について詳細な農薬残留実態や農薬の部位による存在比などが明らかになり，種々の残留農薬に関する安全性が明確に評価できるようになってきた．これまでの知見からは，市販農産物を喫食して残留農薬により直ちに健康上問題が生じるとは考えられない．

平成 11 年以降，食品規格に係る農薬残留基準の設定に際して「精密な日本型推定一日摂取量方式」が導入され，可食部からの摂取量や調理加工後の摂取量などが考慮されるようになった．通常，生鮮品の多くは調理加工されて喫食される．農薬の摂取を考える上で，可食部への移行，喫食時における農薬の残存などが数式モデルとして標準化されることが期待される．喫食時における農薬量を認知した，よりきめ細かな実態に即した安全性の評価が望まれる．これまでの検討により，茶湯や果実酒などの浸漬処理やゆでこぼしなど多量の水との接触による調理工程では，個々の農薬の有する物理化学的定数である水への溶解度と関連し，加熱調理後の製品に残存する農薬量はKow に依存している可能性が示された．このとき，ゆでこぼしなど残留農薬が調理水に浸出し廃棄される場合は logKow が 6 以上，調理水の廃棄を伴わない調理方法では logKow が 4 以上の農薬は，ほぼ 100%残存することが示唆された．

食品を経由した農薬摂取に農薬固有の定数が関与することが明らかになれば，今後の農薬開発や残留を考える上で非常に有用な資料となる．画一的な数式モデルによる標準化の構築は，更なるデータの積み重ねなどによる詳細な検討が必要であるが，ここに述べた知見により食品由来の農薬摂取量がより精密に把握され，今後の農薬に関わる食品衛生を考える上で有用な示唆を与えることができれば幸いである．

文　献

1) 宍戸　孝，武田明治，戸部満寿夫，丸茂晋吾，丸山正生編：農薬科学用語辞典，211，1994，日本植物防疫協会，東京．
2) 食品衛生研究会　編：食品衛生小六法　平成15年版，319-549，2002，新日本法規出版，名古屋．
3) 食品衛生研究会　編：食品衛生小六法　平成15年版，561-852，2002，新日本法規出版，名古屋．
4) 「今月の農業」編集室　編：改訂4版　農薬登録保留基準ハンドブック　作物・水質残留基準と試験法, 2003，化学工業日報社，東京．
5) 厚生労働省　監修：食品衛生検査指針　残留農薬編 2003，2003，日本食品衛生協会，東京．
6) 日本薬学会　編：衛生試験法・注解　2000，2000，金原出版，東京．
7) 農薬残留分析法研究班　編：最新　農薬の残留分析法，1995，中央法規出版，東京．
8) 上路雅子，小林裕子，中村幸二：残留農薬分析法 2002 年版，2002，ソフトサイエンス社，東京．
9) 伊藤正子，永山敏廣，小林麻紀，他：食衛誌，**39**，218-224，1998．
10) 高野伊知郎，永山敏廣，小林麻紀，他：食衛誌，**39**，218-224，1998．
11) 橋本常生，永山敏廣，小林麻紀，他：食衛誌，**39**，324-328，1998．
12) 伊藤正子，永山敏廣，高野伊知郎，他：食衛誌，**41**，371-376，2000．
13) 小林麻紀，永山敏廣，橋本常生，他：食衛誌，**40**，233-240，1999．
14) 永山敏廣，小林麻紀，塩田寛子，他：食衛誌，**36**，298-302，1995．
15) Nagayama, T.，Kobayashi, M.，Shioda, H.，et al.：T.Tomomatsu：Journal of AOAC International, **79**，769-772，1996．
16) 小林麻紀，永山敏廣，高野伊知郎，他：食衛誌，**43**，356-361，2002．
17) 小林麻紀，永山敏廣，橋本常生，他：食衛誌，**38**，351-357，1997．
18) 立石恭也，高野伊知郎，小林麻紀，他：東京健安研セ年報，**54**，126-131，2003．
19) 永山敏廣，小林麻紀，塩田寛子，他：食衛誌，**35**，470-478，1994．
20) 小林麻紀，永山敏廣，高野伊知郎，他：食衛誌，**43**，133-143，2002．
21) 田村康宏，永山敏廣，小林麻紀，他：食衛誌，**38**，225-232，1998．
22) 田村康宏，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**50**，130-133，1999．
23) 高野伊知郎，永山敏廣，小林麻紀，他：東京衛研年報，**52**，84-86，2001．
24) 田村康宏，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**51**，124-127，2000．
25) 根本　了，佐々木久美子，永山敏廣，他：食衛誌, **41**，233-241，2000．
26) 小林麻紀，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**52**，100-106，2001．
27) 高野伊知郎，永山敏廣，小林麻紀，他：東京衛研年報，**53**，113-118，2002．
28) 富澤早苗，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京健安研セ

年報，**54**，195-200，2003.
29）永山敏廣，小林麻紀，伊藤正子，他：食衛誌，**38**，464-469，1997.
30）田村康宏，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**52**，107-111，2001.
31）立石恭也，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**52**，112-118，2001.
32）富澤早苗，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**53**，119-124，2002.
33）小林麻紀，永山敏廣，高野伊知郎，他：東京衛研年報，**53**，125-130，2002.
34）田村康宏，高野伊知郎，小林麻紀，他：東京健安研セ年報，**54**，183-188，2003.
35）木村奈穂子，高野伊知郎，小林麻紀，他：東京健安研セ年報，**54**，189-194，2003.
36）永山敏廣，小林麻紀，塩田寛子，他：食衛誌，**36**，383-392，1995.
37）永山敏廣，真木俊夫，観　公子，他：日本農薬学会誌，**14**，39-45，1989.
38）Nagayama, T.：J. Agric. Food Chem.，**44**，2388-2393，1996.
39）Nagayama, T.：食衛誌，**38**，270-274，1997.
40）Nagayama, T.，Kikugawa, K.：衛生化学，**38**，78-83，1992.