

食品中の残留農薬の分析精度向上と調理による変化に関する研究（令和3～5年度）

農産物中の残留農薬の部位別分布及び調理操作による変化について

松渕亜希子 古井真理子 珍田尚俊 藤井愛実*¹

市販品の農産物5種類（ほうれんそう、ミニトマト、いちご、りんご、玄米）中の残留農薬における部位別の分布実態や調理操作による変化について調査を行った。

部位別の残留農薬の分布実態については、各農産物を2～6部位に分けて、部位ごとの残留農薬量を比較した。ヘタなどの非可食部位においては、可食部位より多数の農薬を検出し、また総じて残留農薬量が多い傾向にあった。

調理操作による残留農薬の変化については、洗浄操作と「焼く」、「煮る」等の加熱操作を中心に、各調理前後の残留農薬量を比較した。洗浄操作では一部の検出農薬において、最大で約5割減と有意な減少がみられたが、8～9割以上の大幅な低減には至らなかった。加熱操作では調理方法によって様々な変化がみられ、なかでも有意に減少した農薬は、比較的熱に安定であるものが多く、減少の要因は加熱による分解ではなく、大気中への揮散によるものと推察された。

1. はじめに

農産物中の残留農薬量は、基本的に剥皮や洗浄等の処理をせずに検査した結果が用いられる。しかし、多くの一般家庭では、農産物は非可食部位の除去、洗浄及び加熱等の調理を経て食されるため、調理後の残留実態の方がよりヒトの残留農薬の摂取状況に即すると考えられる。

調理による農薬の挙動については、農薬を添加した模擬試料や防除履歴が明らかな圃場試料を用いた研究¹⁻⁵⁾があるが、実際に農薬が検出された市販品を試料とした研究⁶⁻⁸⁾は少ない。市販品は消費者にとって最も身近であり、市販品を対象にすることで、現実的で有用な知見が得られると思われる。また、農産物中の農薬の分布は均一ではないため^{6,9)}、喫食する部位によって実際の農薬摂取量は変動すると予想される。

そこで今回、一定量以上の残留農薬が検出された市販品を対象とし、部位別の残留農薬の分布実態に関する調査（部位別試験）や調理による残留農薬の挙動及び除去効果に関する調査（挙動確認試験）を行ったので報告する。

2. 方法

2.1 試験品

当センターの行政検査の集計¹⁰⁾において残留農薬の検出率が高かった農産物、農産物の形

状及び調理方法等を総合的に考慮し、ほうれんそう、ミニトマト、いちご、りんご、玄米の5農産物を試験品とした。

秋田県内の小売り店から、1農産物あたり約10～20品を購入してスクリーニング試験を行い、残留農薬が一定濃度以上（0.02 mg/kg以上）検出されたものを本試験に用いることとした。

本試験にあたっては、再度、当該品を購入し（ほうれんそう16束、ミニトマト約300個、いちご約250個、りんご約200個、玄米10kg）、各試験に配分した。

なお、調査で使用した試験品において、基準値を超えて残留する農薬はなかった。

2.2 対象農薬

GC-MS/MS測定275成分、LC-MS/MS測定159成分（重複34成分）を対象農薬とした。

2.3 標準液、溶媒及び試薬等

2.3.1 混合標準液

市販の混合標準液と個別標準品を混合して調製した。GC-MS/MS用混合標準液は、関東化学(株)製のGC-MS用農薬混合標準溶液48、63、70、77、79及び個別標準品11種、富士フィルム和光純薬(株)製の個別標準品8種を用いて調製した。LC-MS/MS用混合標準液は、富士フイ

*¹生活環境部生活衛生課

ルム和光純薬(株)製の LC-MS 用農薬混合標準溶液 PL-7-2、PL-8-1、PL-14-2、PL-15-1、PL-16-2、PL-17-2 及び個別標準品 29 種を用いて調製した。

2.3.2 溶媒

富士フィルム和光純薬(株)製のアセトニトリル、アセトン、ヘキサン、トルエン(いずれも残留農薬試験用)、メタノール、超純水(いずれも LC-MS 用)を使用した。

2.3.3 試薬

富士フィルム和光純薬(株)製の無水硫酸マグネシウム(特級、以下、 $MgSO_4$)、塩化ナトリウム(残留農薬試験用、以下、 $NaCl$)、クエン酸3ナトリウム2水和物(一級)、クエン酸水素2ナトリウム1.5水和物(一級)、酢酸アンモニウム(特級)、ギ酸(LC/MS用)、塩化カルシウム(特級、以下、 $CaCl_2$)を使用した。

GC-MS/MS 測定では疑似マトリックスとして、富士フィルム和光純薬(株)製ポリエチレングリコール300(一級、以下、PEG300)、内部標準物質として、関東化学(株)製の内部標準混合液(4種混合)、クロルピリホス-d10、林純薬(株)製の9-プロモアントラセンを使用した。

2.3.4 固相カラム及びメンブレンフィルター

固相カラムはジーエルサイエンス(株)製のオクタデシルシリル化シリカゲルカラム(C18: 500、1,000 mg)、トリメチルアミノプロピルシリル化シリカゲル/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層カラム(SAX/PSA: 500 mg/500 mg)、グラフアイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層カラム(GC/PSA: 300 mg/500 mg)、エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルカラム(PSA: 500 mg)を使用した。

メンブレンフィルターはアドバンテック東洋(株)製 DISMIC(孔径 0.2 μm 、親水性 PTFE)を使用した。

2.4 機器類

本研究では以下に示す機器類を使用した。

- ・粉砕機 グラインドミックス GM200(ヴァーダー・サイエンティフィック(株)製)

- ・ミルサー IFM-650D(岩谷産業(株)製)
- ・ブレンダー フォースミル FM-1(大阪ケミカル(株)製)
- ・IHコンロ IHK-W1(アイリスオーヤマ(株)製)
- ・オープンレンジ PSOM-23V(アイリスオーヤマ(株)製)
- ・家庭用炊飯器 RC-MA30(アイリスオーヤマ(株)製)
- ・家庭用精米機 BR-CA25(象印マホービン(株)製)
- ・冷却遠心機 S700FR((株)久保田製作所製)
- ・ロータリーエバポレーター R-300(日本ビュッヒ(株)製)
- ・天秤 CPA2202S((株)ザルトリウス製)
- ・ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS/MS) GCMS-TQ8050 NX((株)島津製作所製)
- ・液体クロマトグラフ質量分析計(LC-MS/MS) Exion LC/QTRAP4500((株)エービー・サイエックス製)

2.5 調理で使用する水、調味料等

水は水道水を使用し、砂糖、食用油、重曹(食品添加物)は一般家庭用を使用した。

なお、上記の水道水、砂糖等からは本試験の対象農薬が検出されないことを確認した。

鍋、フライパン、包丁等の調理器具は一般家庭用を使用した。

2.6 試料の作製

2.6.1 部位別試験

表1に部位別試験で扱った各試験品の試験部位を示す。また、図1にりんごの各試験部位及び部位別試料の作製方法を示す。

2.6.1.1 分布比に係る試料の作製

【ほうれんそう】

無作為に株単位で採取したほうれんそう(約800g)を、各株の根元から 2 ± 1 cmのところで切断し、上部と下部(根元側)に分けた。各部位ごとにひとつにまとめて磨砕均一化し、それぞれ10.0 gを50 mLポリプロピレン製遠心管(以下、遠心管)に秤量した(各n=1)。

【ミニトマト及びいちご】

ミニトマト約50個、いちご約30個を無作為

に採取し、ヘタとヘタ以外の果実部分（以下、可食部位）に分けた。ヘタは重量が少なかったため、挙動確認試験用の試験品からも採取した。各部位ごとにひとつにまとめて磨砕均一化し、ヘタ 5.0 g、可食部位 10.0 g を遠心管に秤量した（各 n=1）。

【りんご】

りんご 10 個を無作為に採取し、果梗、基部、果皮、果肉、芯、花落ちの 6 部位に分けた。りんごを縦に 2 分割し、果梗が付いている 1/2 片より果梗を採取した。各 1/2 片から、フルーツボーラー（直径 18 mm）を用いて中心部をくり抜き、芯とした。更に芯を取った各 1/2 片を縦に放射線上に 3 分割し、1/6 片に切り分けた。1/6 片のくり抜かれた中心部の縁から果梗側の約 2/3 を 2~3 mm の厚さで剥いて切り離した部分を基部、同じくガク側に切り離した部分を花落ちとした。基部と花落ちを除いた残りの 1/6 片の皮を剥き、果皮と果肉に分けた。果肉を除く 5 部位は部位別試験用の試験品から十分な量を得られなかったため、挙動確認試験用からも採取した。各部位ごとにひとつにまとめて磨砕均一化し、各部位 10.0 g（果梗は 2.5 g）を遠心管に秤量した（各 n=1）。

【玄米】

3 分づき、5 分づき、7 分づき、10 分づき（精白米）の 4 段階の米（分づき米）及びぬかを作製した。各精米操作あたり玄米 500.0 g を家庭用精米機を用いて精米し、各段階の分づき米と精米と同時に排出されるぬかを得た。

得られた各分づき米の適量をブレンダーで粉碎し、標準網ふるい（目開き 425 μm）に掛けたものを試料とし、5.0 g を遠心管に秤量した（各 n=1）。ぬかについては、そのまま 5.0 g を遠心管に秤量した（各 n=1）。

2.6.1.2 重量比に係る試料の作製

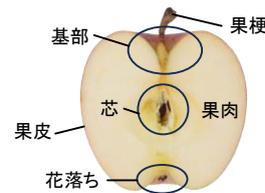
各試験品について、2.6.1.1 分布比に係る試料の作製のとおりに、各部位に分け、重量比に係る試料とした。

【ほうれんそう】

無作為に採取した株を上部と下部に分け、各部位の個々の重量を測定した（各 n=12）。

表 1 部位別試験における試験部位

試験品	試験部位	詳細
ほうれんそう	上部	下部を除く上部の葉、茎部分
	下部	株の根元から2±1 cm 部分
ミニトマト	ヘタ	ヘタ部分
いちご	可食部	ヘタを除いた果実部分
りんご	果梗	りんごの果梗部分
	基部	果梗側のくぼみ部分(果皮の一部を含む)
	果皮	厚さ2~3 mmで剥いた果皮部分(基部及び花落ちを除く)
	果肉	芯、基部、花落ち、果皮を除いた部分
	芯	中心部(種子を含む)をフルーツボーラーでくり抜いた部分
	花落ち	ガク側のくぼみ部分(果皮の一部を含む)
玄米	3分づき米 5分づき米 7分づき米 10分づき米	玄米を精米機で各分づき(3分づき、5分づき、7分づき、10分づき)にした、各米部分
	ぬか	玄米を精米機で各分づきにした各ぬか部分



① りんごを縦に2分割し、果梗がついている方より果梗を採る。



② 2分割したりんごの各1/2片から芯をくり抜く。



③ 芯をくり抜いた各1/2片を放射状に3分割し1/6片とする。1/6片の中心部の縁から、果梗及びガク側に約2/3を切りとり、それぞれ基部、花落ちとする。



④ 各1/6片を剥皮し、果肉と果皮に分ける。



図 1 部位別試験におけるりんごの各試験部位及び部位別試料の作製方法

【ミニトマト及びいちご】

無作為に 10 個を採取し、各個体をヘタと可食部位に分け、各部位の個々の重量を測定した（各 n=10）。

【りんご】

無作為に 10 個を採取し、6 部位に分け、各部位の個々の重量を測定した（各 n=10）。

【玄米】

各分づき米あたり玄米 500.0 g を採取し、3 分づき、5 分づき、7 分づき、10 分づきに精米し、各分づき米と各ぬかの重量を測定した（各 n=1）。

2.6.2 挙動確認試験

表 2 に挙動確認試験における各試験品の使用部位、試料に要した重量、個数及び調理方法を示す。

2.6.2.1 調理部位の作製

【ほうれんそう】

上部、下部に分けず全体を用いた。全てのほうれんそうを株単位にばらし、各株を縦に 2 等分した。2 等分した株をよく混ぜ合わせ、そこから 100.0 g を秤量し、1 試行の試料とした。

調理方法「炒める」では試料を 5 cm 幅のざく切りにした。

【ミニトマト】

無作為に採取した 10 個の可食部位（合計重量：約 130 g）を 1 試行の試料とした。「煮る」では試料を角切りにし、「乾燥」では試料を縦に 2 分割した。

【いちご】

可食部位を縦に 2 分割又は 4 分割した 1/2 片及び 1/4 片を試料とした。「洗浄」では 1/2 片を無作為に採り、1 試行約 100~120 g となるよう振り分けた。「洗浄」以外の調理では 1/4 片を無作為に採り、1 試行約 70~80 g となるよう振り分けた。

【りんご】

「洗浄」では無作為に採ったりんご（丸ごと、果梗付き）4 個（合計重量：約 1.3 kg）を 1 試行として用いた。「洗浄」以外の調理では、2.6.1.1 分布比に係る試料の作製にある 1/6 片（果皮及び果肉）を用い、1 試行 12 片（りんご 2 個分、約 660 g）となるよう無作為に振り分けた。振り

分けた 1/6 片については、更に各調理に適するよう整え、「ジャム調理」では角切りしたもの、「フライパン焼き」では縦に 2 分割し 1/12 片にしたもの、「乾燥」では幅約 5 mm に薄切りしたものを用いた。

【玄米及び精白米】

玄米に加えて精白米についても挙動確認試験を行うこととした。玄米はそのままの状態、精白米は玄米を家庭用精米機で 10 分づきにしたものを用いた。各米、1 試行 150.0 g（1 合）とした。

2.6.2.2 調理前の試料の作製

調理前後の残留農薬量を比較することから、未調理の試料を作製した。

2.6.2.1 で作製した調理部位をそのまま磨砕均一化し、10.0 g（玄米及び精白米は 5.0 g）を遠心管に秤量した（各 n=5-7）。

いちごは 1/4 片を使用し、りんごは「洗浄」及び「洗浄以外」で別に試料を作製した。玄米及び精白米は標準網ふるいに掛けたものを試料とし、秤量した。

2.6.2.3 試験品の調理及び試料の作製

【ほうれんそう】

「流水洗浄（5 秒間、30 秒間）」、「ゆでる」、「炒める」の 3 調理を実施した（各 n=5）。各調理後、調理品を磨砕均一化し、10.0 g を遠心管に秤量した。

「ゆでる」は、ゆで汁も調査した。「炒める」は添加した油分を含めて 10.0 g を秤量した。

【ミニトマト】

「流水洗浄（5 秒間、30 秒間）」、「湯むき」、「煮る」、「乾燥（天日、オーブン）」の 4 調理を実施した（各 n=5）。

「湯むき」ではゆで汁から取り出して放冷後、剥皮を行い、果皮と果肉に分けた。各調理後、調理品を磨砕均一化し、10.0 g（湯むきの果皮は 5.0 g）を遠心管に秤量した。「湯むき」は、ゆで汁も調査した。

【いちご】

「流水洗浄（5 秒間、30 秒間）」、「ジャム調理」、「乾燥（天日、オーブン）」の 3 調理を実施した（各 n=7）。

各調理後、調理品を磨砕均一化し、「流水洗

表2 挙動確認試験における各試料の詳細及び調理方法

試験品	使用部位	試料の重量、個数 ^{a)} 及び切り方等	調理方法	説明
ほうれんそう	全体	100.0 g	流水洗浄 (5秒間、30秒間)	ボウルに水道水を張り、その中に試料を入れ、流水で5(30)秒間振り洗いをした後、水切りした。
			ゆでる	鍋に水道水500 gを入れて沸騰させ、そこに試料を入れて2分間ゆで、ザルに取り、15秒間水切りした。
		100.0 g ざく切り(5 cm幅)	炒める	フライパンに食用油5 gを入れて1分間熱した後、試料を入れ、混ぜながら2分間強火で加熱した。
ミニトマト	可食部位 (ヘタは除去)	10個(約130 g)	流水洗浄 (5秒間、30秒間)	ボウルに水道水を張り、ザルに入れた試料をザルごと完全にボウルに浸して流水で5(30)秒間振り洗いをした後、水切りした。
			湯むき	鍋に水道水500 gを入れて沸騰させ、そこに試料を入れ1分間ゆでて、ザルに取り、放冷後、剥皮した。
		10個(約130 g) 角切り	煮る	試料を鍋に入れ、弱火で7分間加熱した。
		10個(約130 g) 縦に2分割	乾燥(天日) 乾燥(オーブン)	日中は屋外、夜間は室内に置いて、2日間乾燥させた。 オーブンをういて、120℃・60分間の条件で加熱乾燥した。
いちご	可食部位 (ヘタは除去)	約100~120 g 縦に2分割	流水洗浄 (5秒間、30秒間)	試料をザルに並べ、シャワー状の水道水を均一に5(30)秒間掛け流した後、水切りした。
			ジャム調理	鍋に試料と試料の1/3量の砂糖を加えよくなじませて1時間静置した。1時間後、スパーテルで攪拌しながら弱火で10分間加熱した。
		約70~80 g 縦に4分割	乾燥(天日) 乾燥(オーブン)	日中は屋外、夜間は室内に置いて、2日間乾燥させた。 オーブンをういて、100℃・90分間の条件で加熱乾燥した。
		全体 (果梗を含む)	4個 (約1.3 kg)	流水洗浄 (5秒間、30秒間) 重曹洗浄
りんご	1/6片 ^{b)}	12片(約660 g) 角切り(1 cm角)	ジャム調理 (鍋)	鍋に試料と試料の1/3量の砂糖を加えよくなじませて1時間静置した。1時間後、スパーテルで攪拌しながら弱火で20分間加熱した。
			ジャム調理 (電子レンジ)	耐熱ボウルに試料と試料の1/3量の砂糖を加えよくなじませた。電子レンジで600 W、5分間加熱及び攪拌する操作を3回繰り返して、計15分間加熱した。
		12片(約660 g) 1/12片 ^{c)}	オーブン焼き	1/6片6つを縦に合わせて球形にし、下半分をアルミホイルで覆ったものを2セット作製した。これらの2セットを同時に、オーブンをういて200℃・30分間の条件で加熱した。
		12片(約660 g) 薄切り(5 mm幅)	フライパン焼き 乾燥	フライパンに食用油15 gを入れて熱した後、試料を入れ、中火で片面10分間ずつ、計20分間加熱した。 オーブンをういて、100℃・90分間の条件で加熱乾燥した。
玄米	全体	150.0 g (1合)	洗米	ボウルに玄米150.0 g、水道水200.0 gを入れ、20秒間手でかき混ぜ、研ぎ汁をビーカーに移した ^{d)} 。この操作を計3回繰り返して、最後に玄米をザルに移し、水切りした。
			炊飯(洗米なし)	玄米150.0 gに水道水180.0 gを加え、家庭用炊飯器で炊飯した。
		500 g	炊飯(洗米あり) 精米	玄米150.0 gを洗米し、水道水180.0 gを加え、家庭用炊飯器で炊飯した。 玄米500.0 gを家庭用精米機で10分づきにした。
精白米	全体	150.0 g (1合)	洗米	ボウルに精白米150.0 g、水道水200.0 gを入れ、20秒間手でかき混ぜ、研ぎ汁をビーカーに移した ^{d)} 。この操作を計3回繰り返して、最後に精白米をザルに移し、水切りした。
			炊飯(洗米なし)	精白米150.0 gに水道水200.0 gを加え、家庭用炊飯器で炊飯した。
			炊飯(洗米あり)	精白米150.0 gを洗米し、水道水200.0 gを加え、家庭用炊飯器で炊飯した。

a) 1試行あたりの重量及び個数を示す

b) 果梗、芯、基部、花落ちを除去した果皮及び果肉

c) 1/6片を更に縦に2分割した

d) 研ぎ汁は洗米操作1~3回ごとの5試行分を合わせ、1~3回目の各回の総研ぎ汁を試料とした

浄」で 10.0 g、「ジャム理」及び「乾燥」で 5.0 g を遠心管に秤量した。「ジャム調理」は添加した砂糖分を含めて秤量した。

【りんご】

「流水洗浄（5 秒間、30 秒間）」、「重曹洗浄」、「ジャム調理（鍋、電子レンジ）」、「オーブン焼き」、「フライパン焼き」、「乾燥」の 6 調理を実施した（各 n=6-7）。

各調理後、調理品を磨砕均一化し、10.0 g（乾燥は 5.0 g）を遠心管に秤量した。「ジャム調理」及び「フライパン焼き」は添加した砂糖及び油分を含めて秤量した。

【玄米及び精白米】

「洗米」、「炊飯（洗米なし、あり）」を実施し、玄米については「精米」も調理に含めた（各 n=5）。

各調理後、調理品を磨砕均一化し、「洗米」、「精米」は 5.0 g、「炊飯」は 10.0 g を遠心管に秤量した。「精米」は標準網ふるいに掛けたものを秤量した。「洗米」は残った洗浄水（研ぎ汁）も調査した。

一般家庭での喫食の際は、洗浄後に加熱するという複数の調理を経ることが多い。しかし、複数の調理が行われると、各調理による農薬の挙動を明確にできないため、本試験では一律に未洗浄の試料を用いることにした。

2.7 試験溶液の調製

図 2 に試験溶液の調製フローを示す。

2.7.1 抽出

試料にアセトニトリル 10 mL を加え、1 分間手振とうした後、NaCl 1 g、クエン酸 3 ナトリウム 2 水和物 1 g、クエン酸水素 2 ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g、MgSO₄ 4 g を加え、更に 1 分間手振とうした。振とう後、遠心分離を行い（3,000 rpm、5 分間）、上清のアセトニトリル層を 20 mL メスフラスコに移した。残渣にアセトニトリル約 10 mL を加え、振とう・遠心分離を行い、上清を先の上清に合わせ、アセトニトリルで 20 mL に定容した。

2.7.2 精製

2.7.2.1 GC-MS/MS 用試験溶液の調製

2.7.1 の上清から試料 1.0 g 相当分を採取し、

コンディショニングした C18（500 mg）カラム（玄米は 1,000 mg）に負荷し、アセトニトリル 10 mL で溶出した。この溶出液を減圧濃縮し、残渣をコンディショニングした SAX/PSA カラムに全量負荷し、アセトン/ヘキサン（3:1、v/v）混液 15 mL で溶出した（ほうれんそう:GC/PSA カラムを使用、アセトン/ヘキサン/トルエン（3:1:1、v/v/v）混液で溶出）。

この溶出液を減圧濃縮し、残渣を窒素ガスで完全に乾固させ、アセトン/ヘキサン（1:1、v/v）混液（PEG300、内標含有）0.5 mL を加えて試験溶液とし、GC-MS/MS で測定した。

2.7.2.2 LC-MS/MS 用試験溶液の調製

2.7.1 の上清から試料 0.5 g 相当分を採取し、コンディショニングした C18（500 mg）-PSA 連結カラムに負荷し、0.1 mM MgSO₄ 含有メタノール/水（9:1、v/v）混液 2 mL、0.1 M CaCl₂・0.2% ぎ酸含有メタノール/水（9:1、v/v）混液 4 mL を順に注入して溶出した。

得られた溶出液を超純水で 10 mL に定容し、メンブレンフィルターでろ過したものを試験溶液とし、LC-MS/MS で測定した。

2.8 測定条件

表 3 に測定条件を示す。

2.9 検量線

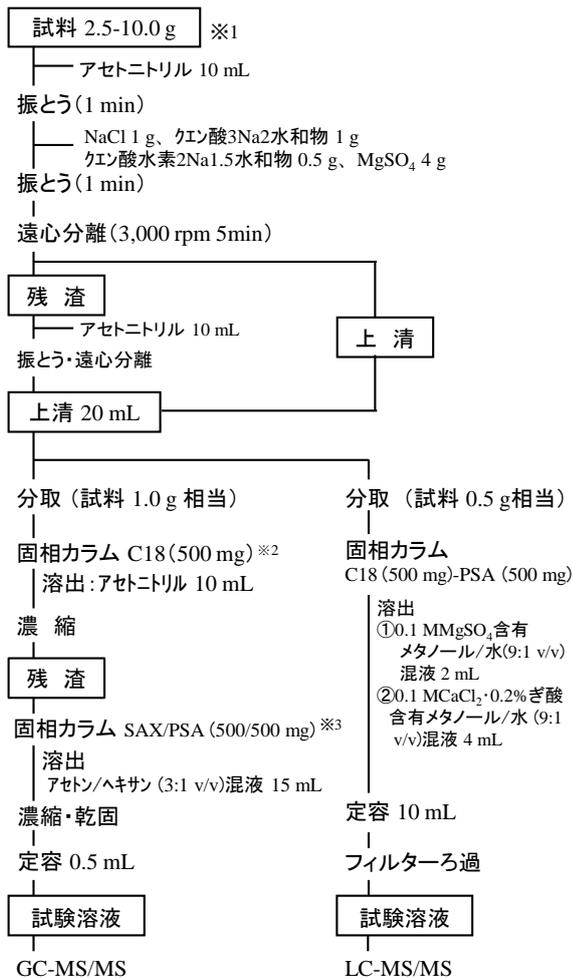
GC-MS/MS 測定の検量線は基本的に擬似マトリックス添加検量線を用い、濃度範囲は 0、4、10、20、50、100、200 ng/mL とした。試験溶液の調製誤差や MS の応答値の変動等を補正するために内部標準法で定量した。

LC-MS/MS 測定の検量線は絶対検量線を用い、濃度範囲は 0、0.1、0.2、0.5、1、2、5、8、10 ng/mL とした。

検量線の各標準溶液を測定し、標準溶液の濃度分布が良好で R²（決定係数）>0.995 を満たし、妨害ピークの影響をほとんど受けていないことを確認後、検量線を作成した。

2.10 検出限界及び定量下限

GC-MS/MS、LC-MS/MS とともに、検出限界を 0.005 mg/kg、定量限界を 0.01 mg/kg とした。



※1 玄米、分づき米及びぬかは超純水10 mLを加え、30分間放置した後、抽出操作を開始した
 ※2 玄米はC18(1,000 mg)を使用した
 ※3 ほうれんそうはGC/PSA (300/500 mg)を使用、アセトン/ヘキサン/トルエン(3:1:1 v/v/v)混液 15mLで溶出した

図2 試験溶液の調製フロー

表3 測定条件

GC-MS/MS装置	GCMS-TQ8050 NX
カラム	SH-Rxi-5Sil MS (0.25 mm × 30 m, 膜厚0.25 μm)
昇温条件	50 °C (1 min) → 25 °C/min → 125 °C → 10 °C/min → 300 °C (15 min) [Total 36.5 min]
注入方法	スプリットレス
注入口温度	250 °C
注入量	2 μL
キャリアガス	ヘリウムガス
イオン化モード	EI
イオン化電圧	70 eV
測定モード	MRM (各成分の条件は省略)
インターフェイス温度	250 °C
イオン源温度	230 °C
LC-MS/MS装置	Exion LC / QTRAP4500
カラム	Atlantis T3 (2.1 mm i.d. × 150 mm, 3 μm)
移動相	A液 0.01% 乳酸, 2.5mM酢酸アンモニウム溶液 B液 0.01% 乳酸, 2.5mM酢酸アンモニウム含有メタノール
グラジエント条件	B液 2% (0 min) → 45% (1~3 min) → 70% (6~10 min) → 95% (15~24 min) → 2% (24.5~35 min)
流速	200 μL/min
カラム温度	40 °C
注入量	5 μL
イオン化法	ESI positive, negative 同時モード
測定モード	Scheduled MRM (各成分の条件は省略)
イオン源温度	500 °C
イオン源電圧	5000 V (positive), -4500V (negative)

2.11 分析法の妥当性

各対象試料について、添加回収試験又は妥当性評価試験を行い、真度、併行精度及び室内精度が厚生労働省通知^{11,12)}にある目標値に適合した農薬を調査対象とした。

2.12 部位別試験における分布比の算出

部位別試験における各試験部位の残留濃度の比率（以下、分布比）を次式により算出した。

$$\text{分布比 (\%)} = \frac{\text{各試験部位の残留濃度 (mg/kg)}}{\text{各試験部位の残留濃度の総和 (mg/kg)}} \times 100$$

検出濃度が 0.005 mg/kg 未満の場合は不検出（以下、ND: Not Detected）、0.005 mg/kg 以上 0.01 mg/kg 未満の場合は痕跡値（以下、Tr: Trace）とした。

なお、部位別試験では検出濃度が Tr の場合も“検出”とみなしたが、分布比は 0.0%とした。

2.13 挙動確認試験における濃度換算、残存率の算出及び統計処理等

2.13.1 濃度換算

挙動確認試験の試料は、調理による水分量の増減、調味料の添加等で濃縮又は希釈されており、直接的に農薬の消長を比較できないため、調理後の結果は全て調理前の試料重量あたりの濃度（mg/kg）に換算した。

2.12 部位別試験における分布比の算出と同様に、調理前の試料重量に換算した検出濃度が 0.005 mg/kg 未満の場合は ND、0.005 mg/kg 以上 0.01 mg/kg 未満の場合は Tr とした。

2.13.2 残存率

調理前の検出濃度に対する調理後の検出濃度の比率（以下、残存率）は、次式により算出した。

$$\text{残存率 (\%)} = \frac{\text{調理後の平均検出濃度 (mg/kg)}}{\text{調理前の平均検出濃度 (mg/kg)}} \times 100$$

調理後の検出濃度が ND 及び Tr の場合は残存率 0.0%とし、調理前の検出濃度以上であった

場合は残存率 100.0%とした。

2.13.3 ミニトマトにおける分布比

ミニトマトの「湯むき」では、果肉、果皮及びゆで汁の残留濃度の比率（以下、分布比）を次式により算出した。

$$\text{分布比(\%)} = \frac{\text{果肉、果皮及びゆで汁の各検出濃度 (mg/kg)}}{\text{果肉、果皮、ゆで汁の検出濃度の総和 (mg/kg)}} \times 100$$

なお、ここでは ND や Tr のデータ値を用いて分布比を求めた。

2.13.4 統計処理

得られた残留濃度データの統計学的有意差検定は、調理前と各調理後の 2 群間について、Welch の t-検定を用いて評価を行った。有意水準は危険率 5% 未満 ($p < 0.05$) とした。

2.14 代謝物及び分解物の定量

検出された農薬において、その代謝物及び分解物も検出された場合は、通知^{13,14)}のとおり換算し、親化合物、代謝物及び分解物の合算値で濃度を算出した。

親化合物、代謝物及び分解物では物性が異なるため、調理挙動試験では個別に挙動を検討する必要があるが、今回、代謝物及び分解物の検出濃度が親化合物の 1/10 以下と低濃度で影響が少ないこと、並びに各調理で親化合物とおおむね同様の変動を示したことから、合算値を用いて統計処理を行った。

また、ほぼ全て代謝物に変化している農薬については、通知のとおり親化合物を代謝物に換算して合算し、代謝物を本体として統計処理を行った。

3. 結果及び考察

3.1 部位別試験

表 4 に部位別試験の結果を示す。

3.1.1 ほうれんそう

ほうれんそうからは 7 農薬（殺虫剤 4、殺菌剤 3）が検出された。メタラキシル、アゾキシストロビン及びペルメトリンの 3 農薬におい

て、下部の分布比が 100.0%であった。メタラキシル及びアゾキシストロビンは播種時に土壌混和される農薬であり^{15,16)}、根から吸収され、下部にとどまっていたと考えられた。ペルメトリンの場合は生育初期に根元散布で使用され¹⁷⁾、浸透移行性を有していないことから、根元の表面に残っていたと考えられた。

シアゾファミド及びイミダクロプリドは、上部でそれぞれ 78.3%、61.6%と比較的高い分布比を示した。それぞれ収穫 3 日前、前日まで使用が可能であることから^{18,19)}、生育後期から収穫間際に使用されたものと推察された。

テフルトリン及びフルフェノクスロンは、それぞれ上部 51.0%、40.5%、下部 49.0%、59.5%と、他の検出農薬に比べ各部の偏りが小さかった。テフルトリンは播種時に土壌混和される農薬であり²⁰⁾、根から吸収され、上部にも移行したと考えられた。フルフェノクスロンは浸透移行性を有していないことから²¹⁾、散布ムラのないよう全体にまんべんなく薬液が散布されたと推察された。

3.1.2 ミニトマト及びいちご

ミニトマトでは 15 農薬（殺虫剤 10、殺菌剤 5）が検出され、ヘタからは 15 農薬全てが、可食部位からは 8 農薬が検出された。ヘタの分布比が 15 農薬で 96.8~100.0%と、ほぼヘタに集中していた。いちごについてもヘタ及び可食部位から 7 農薬（殺虫剤 3、殺菌剤 3、殺虫・殺ダニ剤 1）が検出され、ヘタの分布比が 7 農薬で 89.1~98.7%と、ほぼヘタに集中していた。

ミニトマト及びいちごで検出された農薬はほとんどが収穫前日まで使用でき、葉茎を中心に散布されることから、顕著にヘタに偏在したと思われる。

3.1.3 りんご

りんごからは 11 農薬（殺虫剤 3、殺ダニ剤 4、殺菌剤 4）が検出された。果梗では 10 農薬が 0.013~12 mg/kg で検出され、そのうち 7 農薬の分布比が 53.7~81.9%と、全 6 部位中で最大であった。基部では 10 農薬が Tr 及び 0.013~2.0 mg/kg で検出され、果梗の濃度の約 1/10~1/2 の濃度であり、突き出た果梗に農薬の付着が遮られたため、濃度差が生じた

と考えられた。

果皮では9農薬がTr及び0.014~0.17 mg/kgで検出された。分布比はテブフェンピラドの15.0%が最も高く、次いでボスカリドの7.5%であった。そのほかは3農薬で5%台、4農薬で3%以下であった。これら9農薬の分布比は、同じく果皮を含む基部や花落ちのいずれかの分布比と比べておおむね低く、農薬がりんごの上下のくぼみに偏在していることが示された。

果肉からはカルベンダジム0.023 mg/kgが、芯からはキャプタンとアセタミプリドがTr、ボスカリド0.024 mg/kg及びカルベンダジム0.014 mg/kgが検出され、分布比は0.0~1.1%と全体の約1/100以下で顕著に低かった。カルベンダジムとボスカリドは、浸達性を有して葉を中心に広まり、直接、果実内部へは浸透しないことから^{22,23)}、これら農薬はりんごの開花期に散布され、結実・収穫期の間内部へ移行し残留に至ったと推察された。

花落ちからは全ての農薬が0.017~1.3 mg/kgで検出され、4農薬が全6部位で分布比39.2~100.0%と最も高かった。花落ちと同様にくぼんでいる基部の残留濃度と比べると、8農薬で上回っており、果梗による遮りがないことが影響していると思われた。

各検出農薬において、非可食部位（果梗、基部、芯、花落ち）の分布比の合算値と可食部位（果皮、果肉）の合算値の間で6~100倍前後の大きな差がみられた。りんごなどの仁果類果実の残留農薬は、非可食部位で比較的高濃度に残留する傾向があり²⁴⁾、本試験においても同様の結果であった。

3.1.4 玄米

玄米からはフサライド、フェリムゾン（ともに殺菌剤）、ジノテフラン（殺虫剤）の3農薬が検出された。フサライド及びフェリムゾンについては、分づき米で0.012~0.025 mg/kg、0.076~0.11 mg/kgで検出され、精米の度合いが上がるに従って、残留濃度が漸次的に減衰していた。各精米段階のぬかの残留濃度は、フサライドで0.38~0.49 mg/kgと分づき米の20~30倍程度、フェリムゾンで0.72~0.80 mg/kgと7~10倍程度であり、両農薬の分布比をみると、おおむね9割がぬかに分布していた。オ

クタノール水分配係数 ($\log P_{ow}$) がフサライド3.17²⁵⁾、フェリムゾン2.9²⁶⁾と比較的大きく、表層にある脂質を含むぬか層に親和性があるため、ほとんどが米の表層に分布したと推察された。

ジノテフランについては、分づき米で0.10~0.11 mg/kg検出され、減衰傾向はみられなかった。ぬか中の残留濃度は0.25~0.30 mg/kgと分づき米のおよそ3倍であった。各分づき米間で濃度差がないこと、米とぬかの濃度差が3農薬の中で最小であることから、ジノテフランは他の2農薬に比べ、内部へ浸透が進んでいると考えられた。分布比でも、およそ3割が内部へ分布しており、ジノテフランが浸透移行性に優れることが裏付けられた²⁷⁾。

部位別試験ではヘタや果梗等の非可食部位において、可食部位より多数の農薬を検出し、また総じて分布比が顕著に高い傾向であった。しかし、重量比に基づき存在量を求めると、相対的に可食部位の重量比が高いため、検出農薬によっては非可食部位よりも多く存在する場合があります。留意が必要である。

3.2 挙動確認試験

表5に調理別の残留農薬濃度、表6に調理別の残存率を示す。ただし、ほうれんそうの「ゆでる」のゆで汁、ミニトマトの「湯むき」のゆで汁及び玄米の「洗米」の研ぎ汁のデータについては、参考扱いとして掲載しなかった。

また、表7にミニトマトの「湯むき」の各部位（果肉、果皮）及びゆで汁の分布比を示す。

3.2.1 ほうれんそう

調理前の試料から、シアゾファミド、イミダクロプリド、テフルトリンが0.025~0.092 mg/kgで検出された。各農薬の基準値に対する濃度比（以下、対基準値比）は0.27~5.0%であった。部位別試験でみられたメタラキシル、アゾキシストロビン、ペルメトリン、フルフェノクスロンについては、0.02 mg/kg以下の検出となり、この挙動確認試験では取り上げないこととした。

「流水洗浄」ではシアゾファミドの30秒間洗浄において有意に減少し、残存率は68.7%であった。5秒間洗浄では残存率100.0%と減少がみられなかったことから、5秒間から30秒間と

表4 部位別試験結果

試験品 / 検出農薬	残留濃度(mg/kg)(n=1)						分布比(%)										
	上部		下部		重量比(%)		上部		下部		重量比(%)						
ほうれんそう																	
テフルトリン	0.026		0.025				51.0		49.0								
メタラキシル	ND		0.14				0.0		100.0								
アゾキシストロピン	ND		0.41				0.0		100.0								
ペルメトリン	Tr ^{a)}		0.022				0.0		100.0								
シアゾファミド	0.083		0.023				78.3		21.7								
フルフェノクスロン	0.015		0.022				40.5		59.5								
イミダクロプリド	0.085		0.053				61.6		38.4								
平均重量(g)(n=12)	27 (30.7) ^{b)}		2.9 (23.8)				重量比(%)		90.3		9.7						
ミニトマト	ヘタ		可食部				ヘタ		可食部								
アセタミプリド	4.5		0.15				96.8		3.2								
シアゾファミド	1.4		0.027				98.1		1.9								
ボスカリド	76		0.71				99.1		0.9								
クロチアニジン	0.049		ND				100.0		0.0								
クロルフルアズロン	0.62		ND				100.0		0.0								
フェンピロキシメート	0.14		ND				100.0		0.0								
ジノテフラン	0.12		ND				100.0		0.0								
フルフェノクスロン	0.097		ND				100.0		0.0								
ノバルロン	4.2		Tr				100.0		0.0								
ピメトジン	0.030		ND				100.0		0.0								
チアクロプリド	2.0		0.046				97.8		2.2								
カルベンダジム ^{c)}	10		0.014				99.9		0.1								
テフルベンズロン	0.78		0.012				98.5		1.5								
トリフルミゾール ^{d)}	0.12		ND				100.0		0.0								
イブロジオン ^{e)}	42		0.27				99.4		0.6								
平均重量(g)(n=10)	0.085 (14.9)		14 (10.2)				重量比(%)		0.6		99.4						
いちご	ヘタ		可食部				ヘタ		可食部								
クロルフェナピル	6.1		0.082				98.7		1.3								
アクリナトリン	0.33		0.035				90.4		9.6								
アセタミプリド	2.3		0.080				96.6		3.4								
アゾキシストロピン	1.9		0.046				97.6		2.4								
フルフェノクスロン	3.3		0.045				98.7		1.3								
メパニピリム ^{f)}	0.50		0.061				89.1		10.9								
フルジオキシソニル	5.4		0.15				97.3		2.7								
平均重量(g)(n=10)	0.48 (37.8)		21 (12.1)				重量比(%)		2.2		97.8						
りんご	果梗	基部	果皮	果肉	芯	花落ち	果梗	基部	果皮	果肉	芯	花落ち					
キャプタン	12	2.0	0.14	ND	Tr	0.94	79.6	13.3	0.9	0.0	0.0	6.2					
テブフェンピラド	0.058	0.013	0.016	ND	ND	0.020	54.2	12.1	15.0	0.0	0.0	18.7					
テトラジホン	2.7	0.91	0.12	ND	ND	1.3	53.7	18.1	2.4	0.0	0.0	25.8					
スピロジクロフェン	0.17	0.045	0.014	ND	ND	0.017	69.1	18.3	5.7	0.0	0.0	6.9					
アクリナトリン	0.42	0.12	0.039	ND	ND	0.11	61.0	17.4	5.7	0.0	0.0	16.0					
アセタミプリド	ND	Tr	Tr	ND	Tr	0.039	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0					
ボスカリド	0.64	0.23	0.17	ND	0.024	1.2	28.3	10.2	7.5	0.0	1.1	53.0					
カルベンダジム	2.7	0.22	0.059	0.023	0.014	0.96	67.9	5.5	1.5	0.6	0.4	24.1					
クロチアニジン	0.013	ND	ND	ND	ND	0.091	12.5	0.0	0.0	0.0	0.0	87.5					
クロルフルアズロン	0.24	0.021	ND	ND	ND	0.032	81.9	7.2	0.0	0.0	0.0	10.9					
ピラクロストロピン	0.26	0.12	0.039	ND	ND	0.27	37.7	17.4	5.7	0.0	0.0	39.2					
平均重量(g)(n=10) ^{g)}	0.24 (38.4)	2.7 (24.4)	50 (13.4)	258 (13.5)	13 (9.7)	2.1 (22.8)	重量比(%)	0.1	0.8	15.3	79.2	4.0	0.6				
玄米	3分づき		5分づき		7分づき		10分づき		3分づき		5分づき		7分づき		10分づき		
	米	ぬか	米	ぬか	米	ぬか	米	ぬか	米	ぬか	米	ぬか	米	ぬか	米	ぬか	
フサライド ^{h)} (0.32) ^{h)}	0.025	0.49	0.018	0.42	0.014	0.39	0.012	0.38	4.9	95.1	4.1	95.9	3.5	96.5	3.1	96.9	
ジノテフラン (0.11)	0.11	0.30	0.11	0.26	0.10	0.27	0.10	0.25	26.8	73.2	29.7	70.3	27.0	73.0	28.6	71.4	
フェリムゾン (0.12)	0.11	0.72	0.090	0.80	0.083	0.75	0.076	0.74	13.3	86.7	10.1	89.9	10.0	90.0	9.3	90.7	
重量(g)(n=1)	494	5.7	485	15	479	21	474	25	重量比(%)	98.9	1.1	97.0	3.0	95.8	4.2	95.0	5.0

a) “検出”とみなすが、分布比は0.0%とした b) 相対標準偏差(%) c) チオファネートメチルをカルベンダジム含量に換算したものを含む d) トリフルミゾール代謝物をトリフルミゾール含量に換算したものを含む e) イブロジオン代謝物を含む f) メパニピリム代謝物(抱合体は含まず)をメパニピリム含量に換算したものを含む g) りんご10個の各重量は267~408g、平均323gであった h) 玄米(未精米)での残留濃度(mg/kg)

水へ接する時間を長くすることで、ほうれんそう表面のシアゾファミドの水への移行が進み、減少したと推測される。イミダクロプリドは浸透移行性を有し¹⁹⁾、テフルトリンは土壤に混ざられ、根から植物体内に吸収されることから²⁰⁾、これらの2農薬は多くがほうれんそう内部に分布し、水への移行が進まなかったと考えられた。

「ゆでる」ではシアゾファミド、イミダクロプリドで、それぞれ残存率が31.3%、22.8%とおよそ7~8割低減し、有意な減少がみられた。ゆで汁からもこれらの2農薬が確認されたが、ゆで汁への移行分のみでは減少分に達しないため、ゆで汁の加熱による熱分解若しくは揮散が考えられた。調理中のゆで汁の温度は80~90℃であり、この温度範囲では両農薬は安定であるため^{18,19)}、熱分解ではなく大気中への揮散によって減少が促進されたと思われる。

「炒める」では3農薬でおよそ3割の有意な減少がみられた。この「炒める」は油を含めた試料を測定しているため、3農薬の油へ移行だけでは測定値は変化せず、有意な減少にはならないと思われる。他方、フライパンの温度が200℃前後で油もかなり高温であったこと、この温度付近では3農薬は比較的不安定であることから^{18,19,28)}、加熱による分解や大気中への揮散によって減少したと考えられた。

3.2.2 ミニトマト

調理前の試料から、アセタミプリド、ボスカリド、シアゾファミド、チアクロプリド、イプロジオンの5農薬が0.027~0.71 mg/kgで検出され、対基準値比は1.4~14.2%であった。

「流水洗浄」ではボスカリド、シアゾファミドにおいて、5秒間及び30秒間洗浄で有意に減少し、ボスカリドで約2~3割、シアゾファミドで約4~5割の減少がみられた。

「湯むき」では“果肉”においてアセタミプリド以外の4農薬で、“果皮”においてシアゾファミド以外の4農薬で有意に減少した。

アセタミプリドについては、残存率や分布比の結果から大半が果実内部に分布し、表層の分布は僅かであると推察された。そのため、剥皮の除去効果が限定的となり、“果肉”では有意な減少に至らなかったと考えられた。

チアクロプリドについても残存率や分布比

の結果から、アセタミプリドと同様、多くが果実内部に分布していると考えられた。しかし、“果肉”で有意な減少がみられたことから、表層にもある程度のチアクロプリドが分布していることが示唆された。“果皮”の残存率及び分布比は0.0%、10.3%と、“果皮”にはチアクロプリドがほぼ存在していなかったが、ゆで汁の分布比が17.7%と検出農薬の中で最も高かった。チアクロプリドは水溶解度が比較的大きく²⁹⁾、果皮にあるチアクロプリドのゆで汁へ移行が容易に進み、分布比に反映したと思われる。これらから、“果肉”は剥皮で果皮が除去されることで、“果皮”は果皮中のチアクロプリドがゆで汁へ移行することで有意に減少したと考えられた。

ボスカリド、シアゾファミド及びイプロジオンについては、“果皮”の残存率55.6~66.7%、分布比75.7~86.5%と、表層に偏在する傾向がみられ、内部の“果肉”においては、もともと少ない状態であったと思われる。

「煮る」ではアセタミプリドが、「乾燥（オーブン）」ではシアゾファミド及びチアクロプリドが有意に減少した。これらの農薬は比較的熱に安定であることから^{18,29,30)}、加熱による分解ではなく、大気中に揮散したと考えられた。

3.2.3 いちご

調理前の試料から、アセタミプリド、アゾキシストロビン、フルフェノクスロン、メパニピリム、フルジオキサニル、クロルフェナピルの6農薬が0.045~0.14 mg/kgで検出され、対基準値比は0.46~9.0%であった。

「流水洗浄」ではアゾキシストロビンが5秒間及び30秒間洗浄で有意に減少し、残存率はそれぞれ69.6%、60.9%であった。アゾキシストロビンは水溶解度が比較的大きく¹⁶⁾、表面に付着していた農薬が水へ移行し減少したと考えられた。

「ジャム調理」では6農薬全てで、「乾燥（オーブン）」ではアゾキシストロビン以外の5農薬で有意に減少し、残存率は45.7~54.9%、40.2~59.0%であった。両調理で減少したこれらの農薬は150℃付近まで比較的安定であり^{16,21,30-33)}、「ジャム調理」時の鍋試料の温度が90℃前後を示したことから、「乾燥（オーブン）」では100℃で乾燥を行っていることから、有意に減少した農

薬は加熱による分解ではなく、大部分が大気中に揮散したものとされた。

「乾燥(天日)」では唯一、アセタミプリドで有意な減少がみられた。アセタミプリドは蒸気圧の低い農薬であるが、被散布体中の水分の蒸散とともに大気中への拡散が起こる場合があることから³⁴⁾、いちごの水分蒸発に伴い、アセタミプリドも揮散したと考えられた。

3.2.4 りんご

洗浄用の調理前の試料からは、キャプタン、テトラジホン、ボスカリド、カルベンダジムの4農薬が0.029~0.045 mg/kgで検出され、対基準値比は0.26~2.9%であった。

加熱調理用の調理前の試料についても上記の4農薬が検出された。基部、芯、花落ちを除いているため、キャプタン及びテトラジホンの検出濃度がどちらも0.02 mg/kg未満となったが、調査対象とした。ボスカリド、カルベンダジムは、ともに0.028 mg/kgで検出され、対基準値比は1.4%、0.93%であった。

「流水洗浄」及び「重曹洗浄」では有意に減少した農薬はみられなかった。りんごの表面はブルームや脂肪酸等のりんごからの分泌物で覆われており、農薬はその分泌物に取り込まれているため、水への移行が進まなかったと考えられる。

「ジャム調理(鍋、電子レンジ)」、「フライパン焼き」及び「乾燥」の3調理では4農薬全てで有意な減少がみられた。鍋及び電子レンジ両方の「ジャム調理」時の試料の温度が約90℃、また、「フライパン焼き」は約180℃、「乾燥」は100℃で調理を行っており、この90~180℃の温度帯に対し、これらの4農薬は比較的安定であることから^{23,35-37)}、減少は加熱による分解ではなく、大気中への揮散によるものと考えられた。

なお、「フライパン焼き」については、ほうれんそうの「炒める」と同様の理由で、油へ移行だけでは測定値は変化せず、有意な減少にはならないと思われる。

キャプタンについては、試料の粉碎時に、試料成分と接触すると、急速に分解することが知られている³⁸⁾。「ジャム調理」では細切した試料を加熱していくとペースト状になるため、キャプタンと試料成分との接触が進み、分解も起

きやすい状態であったと推測された。

「オープン焼き」では、キャプタンのみで有意な減少がみられた。キャプタン以外の3農薬の残存率は85.7~94.1%と80~90%台で、ほかの加熱調理より高い傾向であった。

「オープン焼き」については、丸ごとりんご1個を焼く“焼きりんご”を念頭に、1/6片を縦に6つ合わせ、下半分をアルミホイルで覆い成形したものを試料としている。この形状は相対的に大きな固まりであり、熱が伝わりにくく、水分も飛びにくい状態であると思われる。そのため、本条件ではキャプタン以外の3農薬の揮散が進まず、有意な減少とならなかったと考えられた。

3.2.5 玄米及び精白米

3.2.5.1 玄米

調理前の試料から、フサライド、ジノテフラン、フェリムゾンの3農薬が0.032~0.12 mg/kgで検出され、対基準値比は3.2~6.0%であった。

「洗米」では3農薬で有意な減少がみられた。残存率はフサライド84.4%、ジノテフラン86.4%、フェリムゾン91.7%で、おおむね1割の減少であった。研ぎ汁(3回分)から3農薬が検出されており、表面に分布している農薬が水に移行したと考えられる。

「炊飯」では洗米の有無にかかわらず3農薬で有意な減少がみられた。残存率はそれぞれフサライド“洗米なし”59.4%、“洗米あり”59.4%、ジノテフラン90.0%、90.9%、フェリムゾン83.3%、91.7%と、フサライド、フェリムゾン、ジノテフランの順で減少していた。

「精米」ではフサライドとフェリムゾンの2農薬で有意な減少がみられ、残存率がそれぞれ37.5%、63.3%と、「洗米」及び「炊飯」よりも減少していた。ジノテフランはほとんど濃度の変化はみられなかった。

フサライドの「炊飯」の残存率は、洗米の有無にかかわらず、「洗米」の残存率よりおよそ3割低く、“炊く”という操作自体が有意な減少に寄与していた。フサライドは熱に安定であり²⁵⁾、この減少は加熱による分解ではなく揮散によるものと考えられた。また、フサライドの「精米」の残存率は調理前(玄米)の約6割減となり、他の2農薬も含め挙動確認試験の中で最大

表5 調理別残留農薬濃度 (mg/kg)

試験品/ 検出農薬	調理前 (n=5-7)	対基準値比(%) ^{a)}	調理後 (n=5-7)					
			流水洗浄		ゆでる	炒める		
			5 秒間	30 秒間				
ほうれんそう								
シアゾファミド	0.067 (10.1) ^{b)}	0.27 ; 25 ^{c)}	0.071 (26.5)	0.046 (33.3) * ^{d)}	0.021 (21.7) *	0.045 (14.4) *		
イミダクロプリド	0.092 (14.5)	0.61 ; 15	0.085 (13.2)	0.079 (21.3)	0.021 (17.4) *	0.063 (19.6) *		
テフルトリン	0.025 (10.8)	5.0 ; 0.5	0.024 (10.2)	0.026 (8.9)	0.022 (7.0)	0.016 (12.4) *		
ミニトマト								
			流水洗浄		湯むき		煮る	
			5 秒間	30 秒間	果肉	果皮		
アセタミプリド	0.15 (5.9)	7.5 ; 2	0.13 (19.7)	0.16 (6.4)	0.12 (16.7)	0.013 (15.5) *	0.11 (14.1) *	
ボスカリド	0.71 (6.9)	14.2 ; 5	0.50 (19.8) *	0.59 (14.6) *	0.080 (15.1) *	0.42 (25.8) *	0.70 (14.0)	
シアゾファミド	0.027 (15.7)	1.4 ; 2	0.016 (24.8) *	0.013 (16.6) *	ND *	0.018 (44.0)	0.022 (7.2)	
チアクロプリド	0.046 (8.1)	4.6 ; 1	0.041 (25.2)	0.035 (36.3)	0.028 (34.2) *	ND *	0.044 (20.1)	
イプロジオン ^{e)}	0.27 (13.0)	5.4 ; 5.0	0.24 (17.9)	0.34 (6.3)	Tr *	0.15 (31.4) *	0.24 (11.7)	
乾燥								
			天日	オープン				
アセタミプリド			0.12 (16.0)	0.15 (13.8)				
ボスカリド			0.75 (8.9)	0.64 (7.3)				
シアゾファミド			0.026 (22.7)	0.010 (34.3) *				
チアクロプリド			0.046 (16.9)	0.025 (14.9) *				
イプロジオン			0.24 (8.2)	0.33 (14.3)				
いちご								
			流水洗浄		ジャム調理	乾燥		
			5 秒間	30 秒間		天日	オープン	
アセタミプリド	0.080 (13.7)	2.7 ; 3	0.081 (15.6)	0.071 (19.5)	0.039 (16.9) *	0.061 (21.6) *	0.042 (36.3) *	
アゾキシストロピン	0.046 (27.0)	0.46 ; 10	0.032 (28.4) *	0.028 (26.2) *	0.021 (24.6) *	0.040 (32.0)	0.041 (55.5)	
フルフェノクスロン	0.045 (14.7)	9.0 ; 0.5	0.049 (13.0)	0.038 (22.7)	0.023 (25.6) *	0.040 (22.4)	0.025 (33.0) *	
メパニピリム ^{f)}	0.061 (35.6)	0.61 ; 10	0.066 (27.3)	0.055 (18.8)	0.033 (46.7) *	0.049 (31.1)	0.036 (40.6) *	
フルジオキソニル	0.14 (35.9)	2.8 ; 5	0.12 (24.4)	0.11 (30.8)	0.074 (49.8) *	0.11 (43.0)	0.073 (36.8) *	
クロルフェナピル	0.082 (32.3)	1.6 ; 5	0.070 (36.1)	0.065 (31.0)	0.045 (51.8) *	0.060 (25.5)	0.033 (43.3) *	
りんご								
			流水洗浄		重曹洗浄			
			5 秒間	30 秒間				
キャプタン	0.039 (28.4)	0.26 ; 15	0.037 (18.3)	0.040 (38.2)	0.031 (45.7)			
テトラジホン	0.029 (11.8)	2.9 ; 1	0.035 (31.8)	0.039 (30.5)	0.033 (18.8)			
ボスカリド	0.035 (16.4)	1.8 ; 2	0.040 (12.8)	0.041 (24.2)	0.040 (25.0)			
カルベンダジム ^{g)}	0.045 (23.2)	1.5 ; 3	0.033 (19.8)	0.037 (17.4)	0.033 (22.2)			
ジャム調理								
			鍋		電子レンジ	オープン焼き	フライパン焼き	乾燥
キャプタン	0.017 (38.8)	0.11 ; 15	ND *	ND *	ND *	Tr *	Tr *	
テトラジホン	0.017 (12.5)	1.7 ; 1	Tr *	Tr *	0.016 (9.5)	0.012 (18.0) *	Tr *	
ボスカリド	0.028 (15.9)	1.4 ; 2	0.014 (15.5) *	0.015 (26.3) *	0.025 (23.8)	0.019 (19.5) *	0.017 (7.4) *	
カルベンダジム	0.028 (15.7)	0.93 ; 3	0.013 (9.8) *	0.016 (17.5) *	0.024 (10.4)	0.016 (10.7) *	0.017 (9.4) *	
玄米								
			洗米		炊飯		精米	
				洗米なし	洗米あり			
フサライド	0.032 (3.1)	3.2 ; 1	0.027 (5.4) *	0.019 (12.3) *	0.019 (4.3) *	0.012 (7.5) *		
ジノテフラン	0.11 (1.5)	5.5 ; 2	0.095 (4.2) *	0.099 (4.5) *	0.10 (4.7) *	0.10 (5.5)		
フェリムゾン	0.12 (3.8)	6.0 ; 2	0.11 (6.7) *	0.10 (6.8) *	0.11 (4.3) *	0.076 (1.2) *		
精白米								
			洗米		炊飯			
				洗米なし	洗米あり			
フサライド	0.012 (7.5)	1.2 ; 1	Tr *	Tr *	ND *			
ジノテフラン	0.10 (5.5)	5.0 ; 2	0.085 (3.5) *	0.095 (4.8) *	0.086 (4.3) *			
フェリムゾン	0.076 (1.2)	3.8 ; 2	0.046 (12.5) *	0.069 (5.2) *	0.044 (5.8) *			

a) 対基準値比(%) = (調理前濃度 ÷ 基準値) × 100 b) 相対標準偏差(%) c) 基準値：食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）第1食品 A 食品一般の成分規格（令和5年8月28日確認） d) * : $p < 0.05$ e) イプロジオン代謝物を含む f) メパニピリム代謝物（抱合体は含まず）をメパニピリム含量に換算したものを含む g) チオファネートメチルをカルベンダジム含量に換算したものを含む

表6 調理別残存率(%)

試験品 / 検出農薬	調理						
	流水洗浄		ゆでる	炒める			
ほうれんそう	5 秒間	30 秒間					
シアゾファミド	100.0 ^{a)}	68.7 * ^{b)}	31.3 *	67.2 *			
イミダクロプリド	92.4	85.9	22.8 *	68.5 *			
テフルトリン	96.0	100.0	88.0	64.0 *			
ミニトマト	流水洗浄		湯むき		煮る	乾燥	
	5 秒間	30 秒間	果肉	果皮		天日	オープン
アセタミプリド	86.7	100.0	80.0	8.7 *	73.3 *	80.0	100.0
ボスカリド	70.4 *	83.1 *	11.3 *	59.2 *	98.6	100.0	90.1
シアゾファミド	59.3 *	47.0 *	0.0 ^{c)} *	66.7	81.5	96.3	37.0 *
チアクロプリド	89.1	76.4	60.9 *	0.0 *	95.7	100.0	54.3 *
イプロジオン	88.9	100.0	0.0 ^{d)} *	55.6 *	88.9	88.9	100.0
いちご	流水洗浄		ジャム調理		乾燥		
	5 秒間	30 秒間			天日	オープン	
アセタミプリド	100.0	88.8	48.8 *		76.3 *	52.5 *	
アゾキシストロビン	69.6 *	60.9 *	45.7 *		87.0	89.1	
フルフェノクスロン	100.0	84.4	51.1 *		88.9	55.6 *	
メパニピリム	100.0	90.2	54.1 *		80.3	59.0 *	
フルジオキシニル	85.7	78.6	52.9 *		78.6	52.1 *	
クロルフェナピル	85.4	79.3	54.9 *		73.2	40.2 *	
りんご	流水洗浄		重曹洗浄				
	5 秒間	30 秒間					
キャプタン	94.9	100.0	79.5				
テトラジホン	100.0	100.0	100.0				
ボスカリド	100.0	100.0	100.0				
カルベンダジム	73.3	82.2	73.3				
	ジャム調理		オーブン焼き	フライパン焼き	乾燥		
	鍋	電子レンジ					
キャプタン	0.0 *	0.0 *	0.0 *	0.0 *	0.0 *		
テトラジホン	0.0 *	0.0 *	94.1	70.6 *	0.0 *		
ボスカリド	50.0 *	53.6 *	89.3	67.9 *	60.7 *		
カルベンダジム	46.4 *	57.1 *	85.7	57.1 *	60.7 *		
玄米	洗米		炊飯		精米		
			洗米なし	洗米あり			
フサライド	84.4 *		59.4 *	59.4 *	37.5 *		
ジノテフラン	86.4 *		90.0 *	90.9 *	90.9		
フェリムゾン	91.7 *		83.3 *	91.7 *	63.3 *		
精白米	洗米		炊飯				
			洗米なし	洗米あり			
フサライド	0.0 *		0.0 *	0.0 *			
ジノテフラン	85.0 *		95.0 *	86.0 *			
フェリムゾン	60.5 *		90.8 *	57.9 *			

a) 調理後濃度が調理前濃度以上の場合、残存率100.0%とした b) * : $p < 0.05$ c) 残留濃度が不検出の場合、残存率0.0%とした d) 残留濃度が痕跡値の場合、残存率0.0%とした

表7 ミニトマト「湯むき」における果肉・果皮・ゆで汁の分布比

検出農薬	分布比(%)		
	果肉	果皮	ゆで汁
アセタミプリド	87.7	9.5	2.8
ボスカリド	14.4	75.7	9.9
シアゾファミド	4.5	85.6	9.9
チアクロプリド	72.0	10.3	17.7
イプロジオン	4.9	86.5	8.6

の減少幅であった。部位別試験から、フサライドのほとんどは表層に分布しており、表層を削り取ることが最も減少に寄与するという結果であった。

ジノテフランは浸透移行性を有し、本部位別試験でも玄米粒子内部への浸透がみられ、表層と内部でおおむね一様に分布していると推測された。そのため、「精米」では表層からの減少が他の2農薬に及ばなかったと考えられる。

フェリムゾン各調理で有意に減少し、中でも「精米」の残存率が63.3%と最も減少した。フェリムゾンも浸透移行性を有するが²⁶⁾、本部位別試験ではほぼ9割が表層に分布し、フサライドと同様「精米」が最も減少に寄与していた。

3.2.5.2 精白米

調理前の試料から、フサライド、ジノテフラン、フェリムゾンの3農薬が0.012~0.10 mg/kgで検出され、対基準値比は1.2~5.0%であった。精白米ではフサライドの調理前の残留濃度が0.02 mg/kg未満となったが調査対象とした。

フサライドについては、「洗米」及び「炊飯」で調理後の残留濃度がTr又はNDとなり、ほぼ消失した。玄米の精米操作で約6割が除去されたところに各調理が追加されたため、消失に至ったと思われる。

ジノテフランとフェリムゾンについては、全ての調理で有意な減少がみられた。「洗米」及び「炊飯（洗米あり）」では各残存率がジノテフランで80%台、フェリムゾンで50~60%台と、フェリムゾンの減少幅が大きく、一方、「炊飯（洗米なし）」では2農薬の残存率の差は4.2%と小さかった。これは、フェリムゾンの方が表層に偏在し、ジノテフランよりも研ぎ汁へ移行しやすいためと考えられる。

また、フェリムゾンの「洗米」、「炊飯（洗米あり）」については、玄米の当該調理の残存率から、更に約30%の減少がみられた。これは、精米によって表層にある脂質成分が除去されることで、表層の農薬の研ぎ汁へ移行が容易になり、結果的に減少幅が大きくなったと推察された。

4. まとめ

- ・部位別試験ではヘタや果梗等の非可食部位において、可食部位よりも多数の農薬を検出

し、また総じて分布比が高い傾向であった。

- ・挙動確認試験の「洗浄」において、ほうれんそうでは検出農薬3農薬のうち1農薬で、ミニトマトでは5農薬のうち2農薬で、いちごでは6農薬のうち1農薬で有意な減少がみられた。玄米及び精白米では全検出農薬3農薬で有意に減少し、りんごでは皆無であった。

有意に減少した農薬の残留濃度は最大で調理前の約5割減（ミニトマト、「流水洗浄30秒間」、シアゾファミドの場合）であり、検出された農薬のほとんどは8~9割以上の大幅な低減には至らなかった。

以上のことから、「洗浄」による農薬の除去効果は有効な場合もあるが、多くは限定的であると考えられた。

- ・挙動確認試験における加熱調理（「乾燥（天日）」、「湯むき」、「精米」を除く）では、ほうれんそうの「ゆでる」及び「炒める」、いちごの「ジャム調理」及び「乾燥（オープン）」、りんごの「ジャム調理」、「フライパン焼き」及び「乾燥」、玄米の「炊飯」において、ほぼ全ての検出農薬で有意な減少がみられた。

加熱調理と農薬の挙動との関係について、一定の傾向に収束するのは困難であるが、今回、有意な減少がみられた結果には「加熱時間が比較的長い」、「試料の切り方が小さく、熱源と接する面積が相対的に広い」の2つの共通項があると思われた。

また、有意に減少した当該農薬は比較的熱に安定であるものが多く、減少の要因は加熱による分解ではなく、大気中への揮散によるものと推察された。

参考文献

- 1) 杉林幸子他：ジクロロボス等20種農薬をモデル的に添加したばれいしょ、にんじんにおける洗浄・調理過程での減少度の検討、日本食品化学学会誌, 2, 4, 1995, 97-101.
- 2) 吉川典子他：フェニトロチオン等12種農薬をモデル的に添加したピーマン、ぶどう及びほうれんそうにおける洗浄・調理過程での消長、日本食品化学学会誌, 3, 1, 1996, 57-63.
- 3) 佐藤元昭他：稲に散布したフルトラニル、

- フェノブカルブ, シラフルオフエンおよびブプロフェジンの精米・炊飯における消長, 食品衛生学雑誌, **44**, 1, 2003, 7-12.
- 4) 坂真智子他: 加工および調理による米試料中残留農薬の濃度変化, 食品衛生学雑誌, **49**, 3, 2008, 141-149.
 - 5) 坂真智子他: えだまめおよび小麦試料における加工および調理工程のペノミル残留濃度への影響, 日本農薬学会誌, **41**, 1, 2016, 11-17.
 - 6) 上野英二他: キャベツにおける有機リン系農薬の残存性について, 食品衛生研究, **46**, 12, 1996, 57-66.
 - 7) 吉川典子他: キャプタン等の残留農薬含有国産農作物の調理・加工過程での消長(1), 日本食品化学学会誌, **5**, 1, 1998, 14-18.
 - 8) 上野英二他: 生鮮野菜・果実中の残留農薬の調理過程における消長, 食品衛生研究, **54**, 6, 2004, 39-45.
 - 9) 永山敏廣: 農産物中の残留農薬, 東京都健康安全研究センター年報, **54**, 2003, 16-24.
 - 10) 松渕亜希子, 古井真理子, 珍田尚俊: 秋田県内に流通する食品中の残留農薬検査について(平成18年度~令和3年度), 秋田県健康環境センター年報, **17**, 2021, 24-33.
 - 11) 厚生労働省: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインについて, 平成19年11月15日, 食安発第115001号.
 - 12) 厚生労働省: 食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドラインの一部改正について, 平成22年12月24日, 食安発第1124第1号.
 - 13) 厚生労働省: 食品衛生法等の一部を改正する法律による改正後の食品衛生法第11条第3項の施行に伴う関係法令の整備について, (別添2)改正後の一般規則6及び7に定める残留基準値の留意点について, 平成17年11月29日, 食安発第1129001号.
 - 14) 厚生労働省: 食品, 添加物等の規格基準の一部を改正する件及び食品衛生法第13条第3項の規定により人の健康を損なうおそれのないことが明らかであるものとして厚生労働大臣が定める物質の一部を改正する件について, 令和5年3月23日, 生食発第0323第1号.
 - 15) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: メタラキシル農薬抄録, URL. https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/metalaxyl/metalaxyl_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 16) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: アゾキシストロビン農薬抄録, URL. http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/azoxystrobin/azoxystrobin_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 17) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: ペルメトリン農薬抄録, URL. http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/permethrin/permethrin_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 18) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: シアゾファミド農薬抄録, URL. http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/cyazofamid/cyazofamid_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 19) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: イミダクロプリド農薬抄録, URL. http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/imidacloprid/imidacloprid_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 20) 農林水産省: “フォース粒剤”, 農薬登録情報提供システム, 2023, URL. <https://pesticide.maff.go.jp/agricultural-chemicals/details/18311> [accessed August 1, 2023].
 - 21) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: フルフェノクスロン農薬抄録, URL. http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/flufenoxuron/flufenoxuron_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 22) 日本曹達株式会社: “特性 ユニークな浸透性”, 世界が認めた総合殺菌剤トップジン M 2023, URL. <https://www.nippon-soda.co.jp/nougyo/seihin/topjinm/content3/index.html> [accessed August 1, 2023].
 - 23) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター: ボスカリド農薬抄録, URL. http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/boscalid/boscalid_01.pdf [accessed August 1, 2023].
 - 24) 矢島智成他: 国産仁果類における分析部位の取り扱いが農薬残留濃度に与える影響,

- 日本農薬学会誌, **39**, 1, 2014, 1-9.
- 25) 一般社団法人 日本植物防疫協会：農薬ハンドブック 2021年版, 2021, フサライド, 612-613.
- 26) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：フェリムゾン農薬抄録, URL.http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/ferimzone/ferimzone_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 27) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：ジノテフラン農薬抄録, URL.http://www.acis.famic.go.jp/syouroku/dinotefuran/dinotefuran_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 28) 一般社団法人 日本植物防疫協会：農薬ハンドブック 2021年版, 2021, テフルトリン, 87-89.
- 29) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：チアクロプリド農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/thiacloprid/thiacloprid_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 30) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：アセタミプリド農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/acetamiprid/acetamiprid_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 31) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：メパニピリム農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/mepanipirim/mepanipirim_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 32) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：フルジオキシニル農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/fludioxonil/fludioxonil_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 33) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：クロルフェナピル農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/chlorfenapyr/chlorfenapyr_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 34) 斎藤育江, 大貫文, 鈴木俊也, 栗田雅行：ネオニコチノイド系殺虫剤の大気中への拡散に及ぼす水分, 温湿度及び粒子状物質の影響, 臨床環境医学, **24**, 1, 2015, 37-47.
- 35) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：キャプタン農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/captan/captan_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 36) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター：テトラジホン農薬抄録, URL.https://www.acis.famic.go.jp/syouroku/tetradifon/tetradifon_01.pdf [accessed August 1, 2023] .
- 37) 国立医薬品食品衛生研究所安全情報部：“カルベンダジム”, 環境保健クライテリア (EHC) 日本語抄訳, URL.<http://www.nihs.go.jp/hse/ehc/sum1/ehc149.html> [accessed August 1, 2023] .
- 38) 奴田原誠克, 山本公昭：磨砕均質化した果実・野菜中における Captafol の分解, 日本農薬学会誌, **3**, 1978, 101-107.