

表 4 PSA 精製第 2 画分における試料マトリックスの影響(続き)

No.	分析対象化合物	面積比(マトリックスSTD/溶媒STD)															
		第2画分															
		鶏卵				牛乳				牛筋肉				牛肝臓			
Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4		
第1画分及び第2画分に溶出する農薬																	
52	クレトジム(異性体1及び2)	0.9	1.0	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1	1.0	1.0
53	クレトジムスルホン(異性体1及び2)	0.9	1.0	0.8	0.8	0.8	0.9	0.8	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9
76	シロマジン	0.9	0.9	0.9	0.8	0.6	0.7	0.7	0.9	0.4	0.6	0.6	0.7	0.8	0.8	0.6	0.7
82	セトキシジム(異性体1及び2)	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
85	5-ヒドロキシチアベンダゾール	0.9	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9
92	テブラロキシジム(異性体1及び2)	1.0	1.0	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0
113	ビメトロジン	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8	0.7	0.8	0.9	0.9	0.8	0.8
120	CDHB	0.9	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	1.0	1.0	0.9	1.0
125	フェンヘキサミド	1.0	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	0.9
128	プロキシジム(異性体1及び2)	1.0	1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0
167	メトリブジンDK	0.6	0.7	0.8	0.4	0.4	0.3	0.2	0.3	6.4	2.2	1.3	1.2	1.2	1.2	1.0	1.0
168	メトリブジンDADK	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	1.0
不明																	
88	チフェンスルプロン	0.9	1.0	1.0	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.8	0.8	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
115	ピリデート	0.3	0.4	0.1	0.1	0.1	0.2	0.4	0.3	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	-	-
178	エテホン	-	-	-	-	-	-	-	-	0.7	0.8	0.6	0.6	0.2	0.2	0.5	0.5

-: 溶媒STD不検出

表5 添加回収試験結果(第1画分)(続き)

No.	分析対象化合物	回収率(%), n=3															
		第1画分															
		鶏卵				牛乳				牛筋肉				牛肝臓			
Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4		
第1画分及び第2画分に溶出する農薬																	
52	クレトジム(異性体1及び2)	99	86	74	76	96	87	60	65	71	73	85	83	86	84	83	92
53	クレトジムスルホン(異性体1及び2)	9	11	6	4	nd	nd	nd	nd	25	32	30	45	49	38	27	23
76	シロマジン	64	55	46	58	24	18	33	33	53	41	44	51	57	57	18	33
82	セトキシジム(異性体1及び2)	90	93	82	80	80	77	62	67	58	66	70	66	82	79	78	81
85	5-ヒドロキシチアベンダゾール	61	50	43	47	10	9	33	35	52	53	55	54	64	65	28	38
92	テブプロキシジム(異性体1及び2)	98	88	86	87	98	83	75	80	83	87	105	99	96	90	94	96
113	ピメロジン	41	38	40	51	22	16	nd	11	32	26	32	26	47	31	17	20
120	CDHB	1	4	nd	nd	nd	nd	4	nd	1	2	2	6	46	35	17	15
125	フェンヘキサミド	1	3	1	nd	3	nd	3	2	7	6	13	2	36	27	9	7
128	ブトロキシジム(異性体1及び2)	103	98	89	92	101	92	83	87	79	83	94	96	97	98	103	103
167	メトリブジンDK	12	11	11	13	2	3	7	nd	分解	分解	95	73	484	167	44	47
168	メトリブジンDADK	nd	nd	4	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd	4	5	25	21	11	9
溶出画分不明																	
88	チフェンスルプロン	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
115	ピリデート	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	3	3	2	3	2	1	1
178	エテホン	-	-	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: not detected. - : not tested.

表 6 添加回収試験結果(第2画分)(続き)

No.	分析対象化合物	回収率(%), n=3															
		第2画分															
		鶏卵				牛乳				牛筋肉				牛肝臓			
		Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4
第1画分及び第2画分に溶出する農薬																	
52	クレトジム(異性体1及び2)	7	nd	nd	nd	nd	2	nd	1	11	8	6	4	18	18	10	10
53	クレトジムスルホン(異性体1及び2)	78	83	71	66	87	90	78	82	69	68	76	59	53	58	75	80
76	シロマジン	11	15	8	7	23	23	14	20	2	2	4	5	14	12	18	18
82	セトキシジム(異性体1及び2)	4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3	2	nd	1	2	3	2	2
85	5-ヒドロキシシアベンダゾール	34	56	40	40	78	75	42	56	15	13	23	2	30	31	53	50
92	テアラロキシジム(異性体1及び2)	8	7	5	1	8	1	4	7	12	11	5	4	8	9	6	7
113	ビメトロジン	27	35	nd	8	44	48	8	49	37	35	25	35	36	42	34	43
120	CDHB	115	106	97	89	99	110	94	99	87	84	88	95	53	66	73	75
125	フェンヘキサミド	95	95	90	83	98	99	81	97	83	85	81	90	58	64	74	80
128	ブトロキシジム(異性体1及び2)	2	1	1	nd	3	2	0	3	5	4	2	1	3	3	2	3
167	メトリブジンDK	15	29	36	27	22	15	15	17	分解	分解	分解	nd	nd	nd	24	19
168	メトリブジンDADK	97	96	90	76	91	106	98	92	94	90	82	86	61	62	83	84
溶出画分不明																	
88	チフェンスルプロン	nd	nd	14	nd	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd	nd	1	nd	4	nd
115	ピリデート	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
178	エテホン	-	-	-	-	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

nd: not detected. -: not tested.

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

Ⅱ. 分担研究報告書

食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究：

2. 一律基準適用畜水産食品中残留農薬試験法の開発

分担研究者 小田中芳次，坂真智子，飯島和昭
（財団法人 残留農薬研究所）

Ⅱ. 分担研究報告書

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究:

2. 一律基準適用畜水産食品中残留農薬試験法の開発

分担研究者* 小田中芳次, 坂真智子, 飯島和昭 財団法人 残留農薬研究所化学部

研究要旨

畜水産食品に残留基準を設定せずに一律基準が適用される約 200 種農薬成分の分析法を開発することを目的として, GC-MS 及び LC-MS(MS)測定により, それぞれ約 130 種農薬成分(一部重複)を分析対象として一斉分析法を検討した。GC 測定可能な農薬については通知一斉試験法(アセトン・*n*-ヘキサン抽出法)¹⁾について, LC 測定可能な農薬については新規一斉試験法案(アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法)²⁾について, それぞれの適用性を検討した。さらに, いずれにおいても適用困難であった 40 成分については, QuEChERS 法³⁻⁵⁾を参考とした簡易一斉分析法についても検討した。

その結果, GC-MS 測定による通知一斉試験法の適用が可能であると判断した農薬数が 70 成分で, LC-MS 測定による一斉試験法案の適用が可能であると判断した農薬数は 68 成分であり, その内, 14 成分は両試験法で適用可能と判断した。最終的に両一斉試験法で適用可能と判断された農薬の総数は 124 成分であった。そして, 簡易一斉分析法の適用が可能と判断した農薬数は 11 成分であり, 何らかの手法で一斉分析が可能と判断された農薬数は, 総計 135 成分であった。なお, 簡易一斉分析法で適用可能と判断した農薬における分析法上の改善要因としては, 精製工程の簡略化による回収率の向上(損失抑制)の他, LC-MS/MS 測定の適用による選択性及び測定感度の向上, 即ち, 使用装置が高性能であったことが主な要因と推察された。

本研究においては, 分析法の構築に必要な複数の基礎検討も行い各種の知見を得た。主な研究成果としては, GC-MS 測定において一般的なスプリットレス注入のかわりに PTV 注入⁶⁻⁹⁾を適用し, 高機能注入装置による連続注入での用時調製マトリックス添加標準溶液を適用することにより, 一律基準相当の低濃度域での試料マトリックスの影響を抑制した測定条件を確立した。また, アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法の適用に際しては, 融解した牛脂肪へ 90 種農薬成分を添加して固化したモデル実残留試料を用いた抽出条件の比較方法を考案し, さらに 11 種農薬成分を投与したラットの肝臓を用いて抽出効率の比較調査も行った。その結果として, アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法は比較的極性の高い成分も抽出可能なことから, LC-MS 測定ではアセトン・*n*-ヘキサン抽出を用いた場合よりも広範な農薬成分に適用可能な利点を有し, アセトニトリル系抽出条件では脂肪分が完全に可溶化出来ないために懸念される抽出効率上の問題¹⁰⁾は, 主に GC-MS 測定対象と想定される非極性の分析対象成分であることを確認した。

*本課題の GC による検討のうち、平成 18 年度と 19 年度は坂真智子が、20 年度は飯島和昭がそれぞれ分担研究した。また、HPLC による検討は小田中が分担研究者となって実施した。

研究協力者

藤田眞弘，長田拓也，市川千種，矢島智成，
浜野浩子，生稻直美

残留農薬研究所化学部

A. 研究目的

畜水産食品に残留基準を設定せずに一律基準が適用される約 200 種農薬成分の分析法を開発することを目的として、GC 測定可能な農薬については通知一斉試験法（アセトン・*n*-ヘキサン抽出法）¹⁾について、LC 測定可能な農薬については新規一斉試験法案（アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法）²⁾について、それぞれの適用性を検討した。さらに、いずれにおいても適用困難であった農薬成分については、QuEChERS 法³⁻⁵⁾を参考とした簡易一斉分析法についても検討した。また、分析法の構築に必要な複数の基礎検討も行い各種の知見を得た。

B. 研究方法

1. 分析対象成分

畜水産物に暫定基準値が設定されていない農薬成分で通知一斉試験法による適用性が未検証の約 200 種を、本研究における分析対象とした。課題別の分析対象成分は、既存情報における測定方法に基づき、約 130 種ずつを GC-MS による一斉試験法及び LC-MS による一斉試験法案に選定して検討した後、いずれにおいても分析困難で

あった 40 成分を簡易分析法の分析対象成分とした（別表 1 参照）。

2. 農薬標準品

分析対象とした農薬の標準品及び標準溶液は、各試薬メーカーから入手したものを供した。

3. 分析対象試料

分析対象試料は、妥当性評価ガイドライン¹⁾に準じて、市販の牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、牛の腎臓、うなぎ、さけ、えび、牛乳、鶏卵、はちみつの 10 種畜水産物試料とした（以降の記載は、筋肉、脂肪、肝臓、腎臓と略記する）。ただし、ガイドラインが定められる以前に着手した研究課題については、牛の筋肉、脂肪、肝臓、えび、うなぎ、牛乳、鶏卵の 7 種畜水産物を分析対象試料とした。

4. GC-MS による一斉試験法の検討概要

GC-MS による一斉試験法の検討は、GC 測定可能な農薬成分について、平成 18～19 年度にかけて実施した。GC-MS による検討においては、一律基準相当の低濃度域での定量性に問題が認められたため、マトリックス添加標準溶液及び PTV 注入（温度プログラム気化注入法）⁶⁻⁹⁾の適用を検討し、試料マトリックスの影響を抑制するための測定条件を構築した。

5. LC-MS による一斉試験法案の検討概要

LC-MS による一斉試験法案の検討は、LC 測定可能な農薬成分について、平成 18～20 年度にかけて実施した。アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法の適用に際しては、

融解した牛脂肪へ 90 種農薬成分を添加して固化したモデル実残留試料を用いたアセトン・*n*-ヘキサン抽出条件との比較、及び 11 種農薬成分を投与したラットの肝臓を用いた抽出効率の比較調査も行った。

6. 簡易一斉分析法の検討概要

QuEChERS 法を畜水産物試料用に最適化した簡易一斉分析法の検討は、前述した GC-MS 及び LC-MS による一斉試験法（案）で分析困難であった農薬成分について、最終年度に実施した。簡易一斉分析法の検討は、GC-MS 測定については、前年度の研究成果である改良測定法（PTV を用いた高機能注入装置による連続注入での用時調製マトリックス添加標準溶液）を適用した他、LC-MS 測定では、濃縮工程の省略に伴う検出感度の補完、及び精製工程の簡略化に伴う夾雑成分の影響回避を意図して、高感度で選択性の高い測定が可能な LC-MS/MS を使用した。

C. 研究結果

1. GC-MS による一斉試験法の検討概要

平成 18 年度は GC 測定可能な 130 種農薬成分について、一斉試験法の適用性を検討した。高濃度添加試料（0.1 mg/kg）での回収率の算出結果においては、当該分析法の適用が可能と判断された分析対象数は 72 成分であったが、一律基準値相当添加試料（0.01 mg/kg）では回収率が 120%以上となった例が多く認められた。

平成 19 年度は、前年度に課題となった低濃度域での定量性の向上を目的として、通知一斉試験法への「マトリックス添加標準溶液による検量線の作成」及び「PTV 注

入法による GC/MS 測定」の適用を試みた。分析対象成分は、畜水産食品に残留基準の設定されていない約 200 種農薬成分の内、GC-MS 測定が可能な 90 種農薬成分（3 種異性体を含む）とした。改良測定法は、妥当性評価ガイドラインに準じて 10 種の畜水産物試料（筋肉、脂肪、肝臓、腎臓、うなぎ、さけ、えび、牛乳、鶏卵、はちみつ）での 5 連の平均回収率により評価した。一斉試験法への改良測定条件の適用により、一律基準相当濃度での分析が可能と判断した分析対象は 76 成分であった。また、アセトニトリル抽出による牛乳、鶏卵及びはちみつでのみ適用可能と判断した分析対象は 4 成分であった。本検討課題では、一般的なスプリットレス注入のかわりに PTV 注入を適用し、高機能注入装置による連続注入での用時調製マトリックス添加標準溶液を適用することで、試料マトリックスの問題を改善した良好な GC-MS 測定条件を確立できた。

2. LC-MS による一斉試験法案の検討概要

平成 18～19 年度は、LC 測定可能な 121 種農薬成分について、一斉試験法案（アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法）の適用性を検討した。7 種試料（牛の筋肉、牛の脂肪、牛の肝臓、えび、うなぎ、牛乳、鶏卵）を用いた添加回収実験（0.01 mg/kg ならびに 0.1 mg/kg の 2 濃度）の結果、当該分析法が適用可能と判断された分析対象数は 64 成分であった。当該試験法案は、比較的極性の高い農薬成分も抽出可能なため、今回の LC-MS 測定を対象とした検討対象農薬についてはアセトン・*n*-ヘキサン抽出を用いた既存一斉試験法よりも広範な農薬成

分に適用可能であった。また、牛脂肪を用いての 90 種農薬成分による抽出効率の確認、及び 11 種農薬成分を経口投与したラットの肝臓を用いての既存一斉試験法との分析値の比較を行い、当該分析法の抽出効率に問題が無いことを確認した。平成 20 年度は、前年度までの検討において標準品が未入手、もしくは GC-MS 測定の適用を想定して LC-MS 測定は未検証であった 11 成分について追加検討を行ない、4 成分について当該一斉試験法案の適用が可能であることを確認した。

3. 簡易一斉分析法の検討概要

前年度までの検討において GC-MS あるいは LC-MS による一斉試験法（案）の適用が困難と判断した 40 成分について、最終年度に QuEChERS 法の一部改良法（簡易一斉分析法）の適用性を評価した。当該改良法には、高脂質試料からの分析対象成分の抽出効率に配慮した *n*-ヘキサン共存下での抽出条件を適用した他、マトリックス調製標準溶液と PTV 注入法を適用した GC-MS 測定、及び高感度・分解能である LC-MS/MS 測定を適用した。10 種畜水産物試料を用いた妥当性評価において、QuEChERS 法の一部改良法の適用が可能と判断した分析対象数は 12 成分であった。その内、5 成分は GC-MS 及び LC-MS/MS の両測定で適用が可能であり、6 成分は LC-MS/MS 測定のみで適用可能、ジクロベニルについては GC-MS 測定のみで適用可能と評価した。なお、簡易一斉分析法で適用可能と判断した農薬における分析法上の改善要因としては、精製工程の簡略化による回収率の向上（損失抑制）の他、

LC-MS/MS 測定の適用による選択性及び測定感度の向上、即ち、使用装置が高性能であったことが主な要因と推察された。

E. 結論

GC-MS 測定による通知一斉試験法の適用が可能であると判断した農薬数は 70 成分であり、LC-MS 測定による一斉試験法案の適用が可能であると判断した農薬数は 68 成分であり、その内、14 成分は両試験法で適用可能と判断された。そして、両一斉試験法（案）で適用可能と判断された農薬の総数は 124 成分であった。また、簡易一斉分析法の適用が可能と判断した農薬数は 11 成分であり、何らかの手法で一斉分析が可能と判断された農薬数は、総計 135 成分であった。

最終年度における簡易一斉分析法の検討は、既存の通知一斉試験法（案）での適用が困難である農薬成分を分析対象としたことから、通常の GC-MS ならびに LC-MS で測定可能な農薬成分の多くを除外して検討した結果であるため、適用可能と判断された農薬数は比較的少数であった。この結果は、一斉試験法（案）が広範な農薬に適用可能なことを示唆する妥当な結果と考えられた。従って、本研究において一斉分析法の適用が困難であった農薬成分については、個別に分析条件を最適化して試験法を確立しなければならないものが多いと想定される。

F. 参考文献

1) 食品に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法（平成 17 年 1 月 24 日付け食安発第 0124001

号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)

2) アゾキシストロビン、クミルロン及びシメコナゾール試験法(食安発第0821004号平成19年8月21日厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)

3) "Fast and Easy Multiresidue Method Employing Acetonitrile Extraction/Partitioning and "Dispersive Solid-Phase Extraction" for the Determination of Pesticide Residues in Produce" M. Anastassiades, S.J. Lehotay, D. Stajnbaher and F.J. Schenck: *J. AOAC Int.*, 412, 86 (2003).

4) "Evaluation of Two Fast and Easy Methods for Pesticide Residue Analysis in Fatty Food Matrixes" S.J. Lehotay, K. Mastovska and S.J. Yun: *J. AOAC Int.*, 630, 88 (2005).

5) <http://www.quechers.com/>

6) 「充填剤を用いない溶媒排出型昇温注入法による多成分農薬のGC分析の検討」飯島和昭, 小田中芳次, 加藤保博: 日本農薬学会 第24回大会(1999年).

7) "Thermal Stress on Pesticides during GC-MS Injection Process: Comparative Investigation of the Programmed Temperature Vaporizing and Split-Splitless Injection Techniques", K. Iijima, M. Saka and Y. Kato: 15th California Pesticide Residue Workshop, Sacramento, USA (2005).

8) "Application of on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry to the determination of endocrine disruptors in water samples"

R. Sasano, T. Hamada, M. Kurano and M. Furuno: *J. Chromatogr. A*, 896, 41 (2000).

9) "AT-column, a novel concentrating technique for large-volume injections in gas chromatography", S. de Koning, M. Kurano, H-G. Janssen and U.A. Th. Brinkman: *J. Chromatogr. A*, 1023, 165 (2004).

10) M. Anastassiades, E. Scherbaum, B. Tasdelen, D. Štajnbaher: "Pesticide Chemistry", ed. by H. Ohkawa, H. Miyagawa, W. Lee, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Germany, 2007, p 453-456 (ISBN 978-3-527-31663-2).

11) 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(平成19年11月15日付け食安発第1115001号厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知)

G. 健康危険情報

なし

H. 研究発表

1) "Elution patterns of multiclass pesticides from three types of anion exchange cartridges", K. Iijima, M. Saka, Y. Odanaka and, Y. Kato: 11th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, Kobe (August, 2006).

2) "Multiresidue Method for Agricultural Chemicals in Animal and Fishery Products by GC/MS", K. Iijima, T. Yajima, M. Saka, Y. Odanaka, K. Sato and, Y. Kato: 44th Florida Pesticide Residue Workshop, St. Pete Beach, USA

(July, 2007).

3) 「PTV-GC/MS を用いたマトリクス標準溶液の注入時自動調製法に関する検討」, 矢島智成, 根岸直子, 飯島和昭, 坂真智子, 小田中芳次, 佐藤清, 加藤保博: 第 30 回農薬残留分析研究会, 盛岡市 (2007 年 10 月).

4) 「畜水産物中残留農薬を対象とした一斉試験法の検証, - アセトニトリル・*n*-ヘキサン抽出法の適用性 -」, 藤田真弘, 長田拓也, 浜野浩子, 矢島智成, 大山和俊, 飯島和昭, 小田中芳次, 佐藤清, 加藤保博: 第 32 回農薬残留分析研究会, 宮崎市 (2008 年 11 月)

I. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表 1. 畜水産食品中残留農薬分析法の検証結果

	農薬数 (内訳)	備考
一斉分析法が適用可能な農薬 (GC・MS 通知一斉試験法) (LC・MS 新規一斉試験法案) (簡易法)	135 (70) (68) (11)	<ul style="list-style-type: none"> ・ 一斉試験法が適用可能な農薬総数は 124, その内 14 成分は両測定法とも適用可能 ・ 簡易法が適用可能と判断された農薬の多くは LC・MS/MS で測定 (10 成分)
一斉測定法が適用困難な農薬 (回収率が低めの農薬) (乳及び卵のみ分析可能な農薬)	61 (10) (1)	<p>回収率が低めの農薬 (B-2: 50～69%)</p> <p>ニコスルフロンは乳及び卵における GC・MS 通知一斉試験法でのみ適用可能</p>

別表. 畜水産物に暫定基準を設定しない農薬一覧

No.	検討対象農薬名	H18 GC-MS	H19 GC-MS	H19 LC-MS	H20 LC-MS	H20 LC-MS	H20 GC-MS	総合評価	備考
1	アイオキシニル				A			LC-MS	
2	アイオキシニルオクタノエート	A	A	B-2				GC-MS	脂肪、肝臓は不可。
3	アクリナトリン	A	A	B-2				GC-MS	
4	アザコナゾール	A	A					GC-MS	
5	アザフェニジン							x	
6	アシベンゾラル-S-メチル	A	A	A				GC/LC-MS	
7	アジムスルフロシ	G		C		B-2	x	x	簡易法でB-2
8	アゼトクロール	A	A					GC-MS	
9	アキラジン	C				x	x	x	
10	アニコホス	A	A	A				GC/LC-MS	
11	アミノエトキシビニルグリシン							x	
12	4-アミノピリジン			C				x	
13	アラニカルブ	C				C	x	x	
14	アリドクロール	B-2		C		A	A	GC/LC-MS	簡易法
15	イセゾホス	A	A					GC-MS	
16	イソウロン			A				LC-MS	
17	イソキサジフェンエチル	A	A					GC-MS	脂肪、肝臓は不可。
18	イソキサチオン	A	x			A	G	LC-MS	簡易法
19	イプロバリカルブ	A	A	A				GC/LC-MS	
20	イプロベンホス	A	A					GC-MS	
21	イマザキン			A				LC-MS	
22	イマザメタベンズメチルエステル	G		A				LC-MS	
23	イミノクタジン							x	
24	イミノコナゾール			A				LC-MS	
25	ウニコナゾールP	A	A					GC-MS	
26	エタフルラリン	A	A					GC-MS	
27	エチクロゼート	A	A	A				GC-MS	
28	エトフェンブロックス	A	A					GC-MS	
29	塩化ホルメタネート							x	
30	エンドタール							x	
31	オキサジキシル	a	a	A				LC-MS	
32	オキシカルボキシ	a	C	A				LC-MS	
33	オキシニル							x	
34	オリザリン	C		A				LC-MS	
35	オルトフェニルフェノール			A				LC-MS	
36	カスガマイシン				C			x	
37	カルタップ、ベンズルタップ及びチオシクラム							x	
38	キナルホス	A	A					GC/LC-MS	
39	キノクラミン	C			A			LC-MS	
40	キノメチオネート	C						x	
41	クロソリネート		A					GC-MS	
42	クロプロップ			A				LC-MS	
43	クロマゾン	B-1	A					GC-MS	
44	クロマフェノジド			A				LC-MS	
45	クロメプロップ	A	A					GC-MS	
46	クロラシラムメチル			C		C	x	x	
47	クロリムロシエチル			A				LC-MS	
48	クロルエトキシホス		A					GC-MS	
49	クロルプロファミ	A	A					GC-MS	
50	酸化プロピレン							x	
51	シアゾファミド			A				LC-MS	
52	シアナジン	A	B-2			A	A	LC-MS	簡易法
53	シアノホス	B-1	A					GC-MS	
54	シアン化水素							x	
55	ジオキサチオン	B-1	A					GC-MS	検査線直線性不良
56	ジクロエート	A	A	C				GC-MS	
57	ジクロキシジム				A			LC-MS	
58	ジクロスラム	C				C	x	x	
59	ジクロトホス	C		A				LC-MS	
60	ジクロフェンチオン	A	A					GC-MS	
61	ジクロフルアニド	C			C	C	G	x	
62	ジクロプロトリン							x	
63	ジクロベニル	A	B-2			x	A	GC-MS	簡易法
64	ジクロラン	A	A					GC-MS	
65	ジクロルプロップ			A				LC-MS	
66	ジクロルミド	A	A					GC-MS	肝臓は不可
67	ジクロン	C						x	
68	ジチアノ							x	
69	ジチオピル	A	A					GC-MS	
70	シニドシエチル	A	A	A				GC/LC-MS	
71	ジノカップ							x	
72	ジノスルフロシ			A				LC-MS	中央値66%
73	ジフェナミド	A	A					GC-MS	
74	ジフェニル	A	B-2			x	B-2	x	GC-MSでB-2
75	2,6-ジフルオロ安息香酸					x	x	x	
76	ジフルフェナミド	A	A	A				LC-MS	
77	ジフルフェンゾピル				C	C	x	x	
78	ジベレリン					x	x	x	
79	ジメコナゾール			A				LC-MS	
80	ジメタメトリン	A	A					GC-MS	
81	ジメチリモール			A				LC-MS	
82	ジメチオミド	A	A					GC-MS	
83	ジメピベレート	A	A					GC-MS	
84	シラフルオフェン					C	C	x	
85	スルフェントラゾン			G		A	A	LC-MS	簡易法
86	スルプロホス	A	A					GC-MS	
87	ソキサミド	A	A					GC-MS	
88	ターバシル	A	x	A				LC-MS	
89	チアジニル			A				LC-MS	
90	チアゾピル	A	A	A				GC/LC-MS	
91	チフェンスルフロシメチル					C	x	x	
92	デスマディファミ			A				LC-MS	
93	ネトラジホシ	A	A					GC-MS	
94	ネブフェンピラド	A	A					GC-MS	
95	ネメトシ-S-メチル	A	B-2			A	A	LC-MS	簡易法
96	ドジン			C		A	x	LC-MS	脂肪、肝臓、蜂蜜は低回収
97	トラルコキシジム			A				LC-MS	
98	トリクロロ酢酸ナトリウム塩	C						x	
99	トリネキサバクエチル			C		C	B-2	x	
100	トリフルスルフロシメチル			A				LC-MS	
101	トリフルアニド	C				C	G	x	

別表。畜水産物に暫定基準を設定しない農薬一覧(続き)

No.	検討対象農薬名	H18 GC-MS	H19 GC-MS	H19 LC-MS	H20 LC-MS	H20 LC-MS	H20 GC-MS	総合評価	備考
102	ナブタラム	C		C		C	x	x	
103	1-ナフタレン酢酸			C		C	x	x	
104	2-(1-ナフチル)アセタミド	a	a	A				LC-MS	
105	ナブプロアニリド	B-1	A	A				GC/LC-MS	
106	ナブロバミド	A	A					GC-MS	
107	ニコスルフロ	a		C		C	x	x	乳、卵のみGC-MS
108	ニコチン							x	
109	二臭化エチレン							x	
110	ニテンピラム			A				LC-MS	
111	ニトロタールイソプロピル	A	A					GC-MS	
112	バクプロトゾール	B-1	A	A				LC-MS	
113	バミドチオン	C		A				LC-MS	
114	バリダマイシン							x	
115	バルフェンプロックス	A	A					GC-MS	
116	ピアラホス							x	
117	ピラメチルノ			A				LC-MS	
118	ピドロキシニルフェニル硫酸銅							x	
119	ピペロホス	A	A					GC-MS	
120	ピメキサゾール					x	x	x	
121	ピラゾスルフロエチル			A				LC-MS	
122	ピラゾリネート			A				LC-MS	うなぎ、えび、卵で低回収
123	ピラフルフェンエチル	A	A					GC-MS	肝臓は不可
124	ピリダフェンチオン	A	A	A				GC/LC-MS	
125	ピリフタリド			A				LC-MS	
126	ピリミジフェン			A				LC-MS	
127	ピロキロン	A	B-2			A	A	LC-MS	簡易法
128	フェノキシカルブ	A	A	A				GC/LC-MS	
129	フェノチオカルブ	A	A					GC-MS	
130	フェリムゾ			A				LC-MS	
131	フェンクローホス	B-1	A					GC-MS	
132	フェントエート	A	A					GC-MS	肝臓は不可
133	フザライド	A	A					GC-MS	
134	フタミホス	A	A					GC-MS	
135	Sec-ブチルアミン							x	
136	フッ化スルフル							x	
137	ブピリメート	A	A					GC-MS	
138	フマル酸オキシポコナゾール							x	
139	フラザスルフロ			C		C	x	x	
140	フリラゾール	A	A					GC-MS	
141	フルアクリピリム	A	A					GC-MS	
142	フルアジナム			B-2		A	C	LC-MS	簡易法、一部低回収
143	フルオメツロン	C		A				LC-MS	
144	フルオルイミド	C				x	x	x	
145	フルカルバゾンナトリウム塩				B-2			x	
146	フルスルファミド	C				B-2	x	x	簡易法、一部低回収
147	フルチアセトメチル	C		A				LC-MS	肝臓、えびで低回収
148	フルフェノタスロン			A				LC-MS	
149	フルフェンビルエチル	A	A	A				GC/LC-MS	肝臓、えびで低回収
150	プロバジン	A	A					GC-MS	
151	プロバホス	A	A					GC-MS	
152	プロバモカルブ	C		C		A	C	LC-MS	簡易法、蜂蜜は不可
153	プロベナゾール	A	x	B-2		x	B-2	x	LC-MSでB-2
154	プロモブチド	A	A					GC-MS	
155	プロモホス	A	A					GC-MS	
156	プロモホスエチル	A	A	C				GC-MS	
157	フロラスラム	C		C		B-2	x	x	簡易法、LC-MSでB-2
158	ヘキサコナゾール	A	A	A				GC/LC-MS	
159	ヘキサフルムロン							x	
160	ペノキサコール	A	A					GC-MS	
161	ペノキススラム			A				LC-MS	
162	ペブレート			A				GC-MS	
163	ベンシクロ	B-1	A	A				GC/LC-MS	
164	ベンジリアデニン又はベンジリアミノプリン	C		A				LC-MS	
165	ベンスリド			A				LC-MS	
166	ベンゾピシクロ					A	x	LC-MS	簡易法、えび、卵は低回収
167	ベンゾフェナップ				A			LC-MS	
168	ベンフルラリン	A	A					GC-MS	
169	ホサロン	B-1	A					GC-MS	
170	ホスチアゼート	A	B-2	A				LC-MS	
171	ホスファミド	a	a	A				LC-MS	
172	ホメサフェン			A				LC-MS	
173	ホラムスルフロ			C		B-2	x	x	簡易法、LC-MSでB-2
174	ポリオキシ							x	
175	ホルクローフェニユロン			A				LC-MS	
176	ホルベット	C				x	x	x	
177	ホルモチオン	C		A				LC-MS	
178	マレイン酸ヒドラジド							x	
179	ミルネブ							x	
180	ミルベメクチン A3			A				LC-MS	
181	ミルベメクチン A4			A				LC-MS	
182	メカルバム	A	C	A				LC-MS	
183	メタアルデヒド					A	x	LC-MS	簡易法
184	メタゾール							x	
185	メタベンズチアズロン	A	A	A				GC/LC-MS	
186	メタミトロン	a	A	A				GC/LC-MS	
187	メチオカルブ	B-1	A	A				GC/LC-MS	
188	メチルイソチオシアネート、ダゾメット及びメタム							x	
189	メトミストロピ	A	A					GC-MS	
190	メバニピリム	C		A				LC-MS	
191	モノクローホス	B-1	a	A				LC-MS	
192	ラクトフェン	C						x	
193	リムスルフロ					B-2	C	x	
194	塩化カルボニル							x	
195	DBEDC	B-2		B-2		C	C	x	LC-MSでB-2
196	TCMTB							x	
197	XMO	B-1	A					GC-MS	

平均回収率の中央値による判定基準。 A: 70~120%, B-1: 121~200%, B-2: 50~69%, C: >200, <50, 回数10未満または検量線の直線性が著しく不良な成分。
a: 乳及び卵についてのみ適用可能な場合。 x: 測定困難なもの
総合評価: GC-MS; GC-MS測定で一斉分析可能なもの、LC-MS; LC-MS測定で一斉分析可能なもの、GC/LC-MS; GC-MSでもLC-MS測定でも分析可能なもの

厚生労働科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

Ⅱ. 分担研究報告書

食品中に残留する農薬等におけるリスク管理手法の精密化に関する研究

3. 畜産食品中残留農薬の暴露量評価法の精密化

分担研究者 加藤保博
(財団法人 残留農薬研究所)

食品中に残留する農薬等のリスク管理手法の精密化に関する研究:

3 畜産食品中残留農薬の暴露量評価法の精密化

分担研究者 加藤保博 財団法人 残留農薬研究所 理事(化学担当)

研究要旨

現行 TMDI 方式による畜産品の摂取に伴う残留農薬の暴露量評価は著しく過大な評価となることに鑑み、平成 15 年度から 17 年度に実施した『畜産水産食品中残留農薬暴露評価研究』の結果を踏まえ、畜産品からの暴露量算定を精密化する算定方式として、国際機関における畜産品への残留基準設定方式および推定暴露量算定法を基にした評価法を提案した。すなわち、畜産品に当該農薬を GAP 最大残留条件で処理した際の飼料中濃度の中央値 (STMR) 相当の残留農薬を含んだ飼料で飼育した際の家畜組織中濃度平均値を暴露量算定に使用し、食肉中の筋肉と脂肪の消費割合を加味して暴露量を算定する方法を提示した。

A. 研究目的

ポジティブリスト制度の下で約 550 種の農薬に国際基準や米国など海外の基準を参考に残留基準が定められた。このうち、約半数の農薬では、農産物だけではなく畜水産食品にも残留基準が定められた。同制度の導入に伴って設定された残留基準は、同制度施行後 5 年間で暴露評価をして再評価をすることになっている。暴露評価については、平成 10 年 8 月に食品衛生調査会から厚生大臣に出された『残留農薬基準設定における暴露評価の精密化に関する意見具申』で、暴露評価の精密化の必要性と農産物中の残留農薬については作物残留試験で実測された平均残留量に基づく暴露評価の実施など、精密化の具体的方策が示されており、これに基づいて実施されているところである。ただし、国内登録で残留基準値の設定を求めている畜産品からの暴露評

価とその精密化については、同意見具申では直接触れられてはならず、それを補足する提案が待たれている。

農薬の畜産食品への残留基準は、国際機関および米国や EU などでは、飼料中の農薬の残留基準値等を基にして算定される家畜への最大の負荷レベル (飼料摂取による暴露量) を基準にして設定した用量で家畜、家禽に反復経口投与した際の食用組織等における最高濃度 (乳では平均濃度) に基づいて設定される。また、畜産品の摂取に伴う残留農薬のヒトへの暴露量は、乳を除いては、わが国では、筋肉と脂肪のうちの高い方の基準値を肉 (筋肉+脂肪) に、肝臓、腎臓、およびその他内臓肉の各基準値のうちの最も高い基準値を内臓肉全てに適用する方式で従来、算定されてきた。これは、ワーストケースまたはそれを超える条件での暴露量であり、長期暴露という観点から

は、全体では3重（家畜負荷の算定、組織中濃度算定、肉摂取量算定の3段階）に残留量を過大に評価していることを意味している。事実、同方式で算定した畜産品からのTMDI方式による暴露量と、マーケットバスケット方式による一日摂取量調査やモニタリング調査での検出結果から算定される暴露量は大きく乖離しており、限られた数の農薬の調査例ではあるが、TMDI方式による暴露量算定値が著しい過大評価となっていることが明らかであった。²⁾

そこで、本研究では畜産品からの暴露量評価を精密化するための暴露量算定方式を提案する。

B. 研究方法

ガイドライン、ガイダンス文書、JMPPRによる評価事例などの資料はFAO, JMPPR, 米国EPA, カナダPMRA, EU, 豪州APVMA, OECDなど関係機関のホームページから入手した。

C. 研究結果及び考察

別添の指針(案)を参照。

D. 結論

畜産食品から摂取する残留農薬の暴露量算定をより精密化する方法を指針に纏め、提示した。

E. 参考文献

- 1) 加藤保博：『厚生労働科学研究費補助金，食品安全確保研究事業，食品中の残留農薬。汚染物質の摂取量等に関する研究，平成16年度分担研究報告書，食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究：畜産水産食品中残留農薬暴露評価』
- 2) 加藤保博：『厚生労働科学研究費補助金，食品の安心・安全確保推進研究事業，食品中の残留農薬。汚染物質の摂取量等に関する研究，平成16年度分担研究報告書，食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究：畜産水産食品中残留農薬暴露評価』
- 3) 加藤保博：『厚生労働科学研究費補助金，食品の安心・安全確保推進研究事業，食品中の残留農薬。汚染物質の摂取量等に関する研究，平成17年度分担研究報告書，食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究：畜産水産食品中残留農薬暴露評価』
- 4) 加藤保博：『厚生労働科学研究費補助金，食品の安心・安全確保推進研究事業，食品中の残留農薬。汚染物質の摂取量等に関する研究，平成15～17年度総合研究報告書，資料1.2.食品中の残留農薬の摂取量等に関する研究：畜産水産食品中残留農薬暴露評価』
- 5) FOA：“FAO manual on the submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed”，2002
- 6) US-EPA：Residue Chemistry Test Guidelines, OPPTS860.1000, Background, Aug. 1996
- 7) US-EPA：Residue Chemistry Test Guidelines, OPPTS860.1300, Nature of the Residue – Plants, Livestock, Aug. 1996
- 8) US-EPA：Residue Chemistry Test Guidelines, OPPTS860.1480, Meat/Milk /Poultry/Eggs, Aug. 1996