

果実野菜 - 多くのつる状または低木の植物における未成熟または成熟した非可食の皮を有するもの。可食部分は、食される際に除かれる薄皮、皮または外皮に覆われている。	
果実野菜 - 非食果皮： カンタロープ、メロン、かぼちゃ、スカッシュ、すいか、ウィンター・スカッシュ	柄を除いた果実全体。
グループ 9 - 柑橘類 (コーデックス分類グループ 001: 柑橘類)	
柑橘類は、ミカン科の木になり、芳香油を有する果皮と、球形の形状とジュースを満たした小胞内部の部分によって特徴づけられる。その果物は、成育期間中に十分に農薬にさらされます。多汁な果肉は、飲料としても消費される。果実全体が、保存される場合もある。	
柑橘類： オレンジ、レモン、マンダリンオレンジ	果実全体
グループ 10 - 仁果類 (コーデックス分類グループ 002: 仁果類)	
仁果類は、バラ科 (<i>Rosaceae</i>) の <i>Pyrus</i> 属に関連した樹木になる。それらは、種子を囲む羊皮紙のような心皮からなる芯を中心とした新鮮な果肉によって特徴づけられる。芯を除く、多汁な果物そのもの、もしくは加工した状態で消費される。	
仁果類： りんご、なし、マルメロ	柄を除いた果実全体。
グループ 11 - 核果類 (コーデックス分類グループ 003: 核果類)	
核果類は、バラ科 (<i>Rosaceae</i>) の <i>Pyrus</i> 属に関連した樹木になる。それらは、ひとつの硬い種子を囲む新鮮な果肉によって特徴づけられる。種子を除く、	
核果類： アプリコット、おうとう、サワー・チェリー、スイート・チェリー、ネクタリン、もも、プラム	柄及び核を除いた果実全体。但し、残留値は柄を除く果実全体で算出。
グループ 12 - 小粒果実及びベリー類 (コーデックス分類グループ 004: ベリー類及び小粒果実類)	
小粒果実及びベリー類は、それらの果物が耕地面積当りの重量比が高い割合で密生することが特徴的な各種植物になる。しばしば種を含む、多汁な果物そのもの、もしくは加工した状態で消費される。	

小粒果実及びベリー類： ブラックベリー、ブルーベリー、ボイゼンベリー、クランベリー、スグリ、デューベリー、グースベリー、ぶどう、ローガンベリー、キイチゴ、いちご	柄及びへたを除いた果実全体。スグリ：柄を含む果実全体。
グループ 13 - アソーテッド果実類 - 可食果皮 (コーデックス分類グループ 005: アソーテッド熱帯及び亜熱帯果実類 - 可食果皮)	
アソーテッド果実類 - 可食果皮は、一般的に熱帯または亜熱帯地域の灌木または樹木などの種々な植物の未熟なまたは熟成した果実である。果実全体が、多汁の果肉または加工調理されて消費される。	
アソーテッド果実類： なつめやし、いちぢく、オリーブ	なつめやしとオリーブ：柄及び核を除いた果実全体。但し、残留値は、柄を除く果実全体で算出。いちぢく：果実全体。
グループ 14 - アソーテッド果実類 - 非食果皮 (コーデックス分類グループ 006: アソーテッド熱帯及び亜熱帯果実類 - 非食果皮)	
アソーテッド果実類 - 非食果皮は、一般的に熱帯または亜熱帯地域の灌木または樹木などの異種植物の未熟なまたは熟成した果実である。果実全体が、多汁の果肉または加工調理されて食される。新鮮な果実そのもの、もしくは加工した状態で消費される。	
アソーテッド果実類 - 非食果皮： アボカド、バナナ、グアバ、キウイ、マンゴー、パパイヤ、パッション・フルーツ、パイナップル	制約が無ければ農産品全体。 パイナップル：冠を除いた農産品全体。 アボカド、マンゴー：核を除いた果実全体。但し、残留値は、重量換算により果実全体で算出。 バナナ：冠及び柄を除いた農産品全体。
グループ 15 - 穀類 (コーデックス分類グループ 020: 穀類)	
穀類は、イネ科 (<i>Gramineae</i>) に代表される各種の植物に実る澱粉質の種子である。外皮は食する前に除去される。	
穀類： 大麦、トウモロコシ、オート麦、玄米、ライ麦、ソルガム、スイートコーン、小麦	農産品全体。 新鮮なコーンとスイートコーン：外皮を除く、穀粒と軸。
グループ 16 - 飼料作物類 (コーデックス分類グループ 051: わら、飼料作物、飼料用穀物の穀粒とわら)	
飼料用作物類は、主にイネ科 (<i>Gramineae</i>) などの広範な動物飼料用や、砂糖を生産するための作物である。飼料用作物の茎や軸は、牧草、サイレージ、乾燥飼料、または干草として消費される。製糖用作物は加工される。	

飼料作物： 大麦飼料とわら，牧草，トウモロコシ飼料， ソルガム飼料	農産品全体。
グループ 17 - 豆科オイルシード類 (コーデックス分類グループ 023: ナッツと子実類)	
豆科オイルシード類は，食用植物油の原料と して，または，そのまま人の食用とするため に栽培された豆科の子実である。	
豆科オイルシード類： ピーナッツ	殻を除いた種子全体。
グループ 18 - 豆科飼料類 (コーデックス分類グループ 050: 豆科飼料類)	
豆科飼料類は，種子を含んだ状態または除い た状態で，飼料，牧草，まぐさ，干草及びサ イレージ用の飼料として消費される。豆科の 動物飼料は，牧草，乾燥飼料または干草とし て消費される。	
<u>豆科飼料類：</u> アルファルファ飼料，豆飼料，クローバー飼 料，ピーナッツ飼料，エンドウ飼料，大豆飼 料	農産品全体。
グループ 19 - ナッツ類 (コーデックス分類グループ 022: ナッツ類)	
ナッツ類は，油分を含む種子を非食用の堅い 殻が覆うことが特徴的な樹木や灌木のオイ ルシードです。ナッツの可食部は，そのまま で，乾燥して，または加工して消費される。	
<u>ナッツ類：</u> アーモンド，クリ，ハシバミ，マカダミアナ ッツ，ペカンナッツ，クルミ	殻を除いた種子全体。 くり：外皮を含む。
グループ 20 - オイルシード類 (コーデックス分類グループ 023: ナッツと子実類)	
オイルシード類は，食用植物油の生産に使わ れる各種植物の種子である。主要なオイルシ ード作物は，繊維や果実を収穫した際の副産 物である。	
<u>オイルシード：</u> 綿実，亜麻仁，菜種，ベニバナ，ヒマワリの 種	農産品全体。
グループ 21 - 熱帯子実類 (コーデックス分類グループ 024: 飲用やスイーツ用の子実類)	
熱帯子実類は，いくつかの熱帯または亜熱帯 樹木や灌木の種子で，その多くは飲料や砂糖 菓子の原料です。熱帯子実類は加工して消費 されます。	

熱帯子実類： カカオ豆，コーヒー豆	農産品全体。
グループ 22 - ハーブ類 (コーデックス分類グループ 027: ハーブ類)	
ハーブ類は，他の食品に風味をつけるために比較的少量が使われる各種草本植物の葉，茎及び根です。それらは，そのままもしくは乾燥した後に，他の食品に加えて消費されます。	
ハーブ類：	農産品全体。
グループ 23 - スパイス類 (コーデックス分類グループ 028: スパイス類)	
スパイス類は，他の食品に風味をつけるために比較的少量が使われる芳香性の各種植物の種子，根，果実やベリーなどです。それらは，予め乾燥した後に，他の食品に加えて消費されます。	
スパイス類：	農産品全体。
グループ 24 - 茶類 (コーデックス分類グループ 066: 茶類)	
茶類は，いくつかの植物（主に <i>Camellia sinensis</i> ）の葉です。それらは，嗜好飲料としての浸出液です。それらは，乾燥品の抽出液，または加工されて消費されます。	
茶類：	農産品全体。

⁶⁹ 食品の分析部分のためのグループ番号及び分類は，現行の食品及び飼料のコーデックスでの分類に必ずしも一致しない。その場合のグループ名は，括弧内に示す。

⁷⁰ 原文にはマッシュルームは含まれない。

注意：本表は可能な限り既存用語を当てはめて翻訳し，相応する日本語が無い場合にはカタカナ標記とした。農産品の名称等は日本語との対応が不明瞭な場合も多いため，本表を参照する際には，必ず原文を確認すること。

厚生労働省科学研究費補助金（食品の安心・安全確保推進研究事業）

Ⅱ．平成 21 年度分担研究報告

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化と国際化対応に関する研究：

2 統計手法を用いる最大残留量の算定手法

研究分担者 加藤保博
（財団法人 残留農薬研究所）

厚生労働省科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)

Ⅱ. 平成 21 年度分担研究報告

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化と国際化対応に関する研究:

2 統計手法を用いる最大残留量の算定手法

研究分担者 加藤保博 財団法人 残留農薬研究所

研究要旨

はくさい(露地栽培)及びほうれんそう(施設栽培)における数種農薬の8圃場における作物残留性試験データを得た。現行残留基準には、適用範囲内の使用でも基準値を超える残留を生じるケースが認められた。はくさい(露地栽培)とほうれんそう(施設栽培)における数種農薬の8圃場における作物残留性試験データを得た。現行残留基準には、適用範囲内の使用でも基準値を超える残留を生じるケースが認められた。国内と NAFTA で採用されている手法等による残留基準値案との比較を試行した。

研究協力者

飯島和昭、藤田眞弘、矢島智成:財団法人
残留農薬研究所化学部残留第1研究室

A. 研究目的

作物残留性試験(作残試験)は、登録する適用範囲内で農産物中の残留量が最大となる使用条件で農薬を処理した際の農産物中の残留量を調べる試験であり、残留基準は、当該農薬の作残試験から推定される農作物中の最大残留量に基づいて設定される。最大残留量の推定には、品種、気候、栽培(仕立て)法等による変動を考慮することが必要であり、比較的少ない限られた例数の試験データを基にした専門家の判断が重視されてきた。一方、EU¹⁾では作残試験結果から最大残留量を統計学的に推定する方法がとられている。また、近年は EU の方法を拡張した方式が NAFTA^{2,4)}で採用され、国際基準の設定の際に同手法が参照^{5,7)}されるようになって

きている。さらに、OECD⁸⁾でも MRL カルキュレーターの検討がされており、JMPCR⁷⁾は、2009 年の会合までに OECD カルキュレーターが完成していれば、同会合での基準値勧告に使い、完成していなければ従来どおり、NAFTA の MRL カルキュレーターを使うとし、国際基準の設定においては、統計手法を専門家による判定を行なう際のツールとして利用することが既定となっている。一方、国内では、農薬登録に要求されている作残試験例数が通常、2 例であることから、残留基準値は経験則を基に設定されている。ただし、農薬登録制度の改正に伴い、必要な試験例数が今後増えると予想されること、ならびに、試験例数の多い海外作残試験の審査の機会も増えつつあることから、これに対応した最大残留量の算定手法が必要になると思われる。そこで、わが国農業慣行に基づく作残試験データを数種農薬について収集し、それらも含めた残留データベースを

用いて、残留基準値を設定する手法を比較検討し、今後の基準値設定に役立てる。なお、各作物あたり収集する試験例数は、前述の統計手法で信頼性ある最大残留量を得るのに必要な試験例数とされる16例^{4,7,10}とし、平成21年度と22年度の2年に分けて、2作物で収集する。

B. 研究方法

1. 調査農薬

表1に示す計7種の農薬。これらは後記する農産物に適用があり、既存情報から定量限界以上の残留を見込めることから選択した。

2. 農薬標準品

検討対象とした計7種の農薬有効成分は和光純薬工業株式会社または林純薬工業株式会社から購入した。純度はいずれも98.9から100%である。

3. 分析対象試料

作物は調査開始時期の制約から、秋～冬に収穫期を迎える農作物のうち、果実以外で、露地栽培作物としてはくさいを、施設栽培作物としてほうれんそうを選んだ。

前項の7化合物を有効成分とする市販農薬を処理した農作物試料は、社団法人日本植物防疫協会に委託して調製した。表2に散布に使用した農薬の製剤形と使用条件を纏めた。使用条件は、ラベルに表示された最小希釈倍率、最大散布量、最大散布回数、最終処理後収穫まで最短の期間とした。ただし、ほうれんそうに散布した一部の農薬(農薬6)については日程の都合で散布回数5回を3回に減らした。

はくさい：5種の農薬を散布したはくさい試料を、青森県植物防疫協会(以下、青森)、岩手県植物防疫協会(岩手)、日本植物防疫協会研究所(茨城)、群馬県植物防疫協会(群馬)、日本植物防疫協会研究所成東試験地(千葉)、同研究所山梨試験地(山梨)、同研究所高知試験場(高知)および同研究所宮崎試験場(宮崎)で調製した。栽培はすべて露地栽培である。分析対象試料は、各々を縦に8～16分割し、対角の2つを取り合わせた。芯を除去し、細切し、その一部を無作為に取り、密封して冷凍保存(-20℃)した。分析直前にミキサーで磨砕均一化した。

ほうれんそう：4種農薬を散布したほうれんそう試料を、福島県植物防疫協会(以下、福島)、日本植物防疫協会研究所(茨城)、同研究所成東試験地(千葉)、同研究所山梨試験地(山梨)、三重県植物防疫協会(三重)、徳島県植物防疫協会(徳島)、日本植物防疫協会研究所高知試験場(高知)および同研究所宮崎試験場(宮崎)で調製した。いずれも施設栽培である。各分析対象試料は、その一部を無作為又は縦に2分割以上し、細切後、密封して冷凍保存(-20℃)した。分析直前にミキサーで磨砕均一化した。

4. 試薬

一般試薬および有機溶媒は特級品、残留農薬試験用またはそれに準ずる等級のものを使用した。水は、日本ミリポア・リミテッド製のMilli-Q純水製造装置で調製した高純度水を用いた。

C₁₈ ミニカラムはジーエルサイエンス製のInertSep C18-C (1 g/6 mL)を使用した。グラファイトカーボンミニカラムは

SUPELCO 製の Supelclean ENVI-Carb (0.5 g/6 mL) を使用した。

フィルターユニットは Millipore 製の Millex-LG を使用した。

5. 装置

電子天秤：AG245 型、PG4002-S 型他（メトラー・トレド製）。ミキサー：MX-V100（松下電器産業製）。縦振り振とう機：SR-2W（タイテック製）。LC-MS/MS システム（Agilent 製、1200 シリーズ高速液体クロマトグラフ、6460 タンデム四重極質量分析計、Masshunter ワークステーション）。

6. 標準溶液の調製

表 1 に示した各標準品 25 mg 相当量を、それぞれ別々の 50 mL 容のメスフラスコに量り取り、アセトニトリル（農薬 3 はアセトン）に溶解して定容とし、500 mg/L の各標準原液を調製した。各標準原液の一定量を 50 mL 容のメスフラスコに量り取り、標準原液と同じ溶媒で希釈して各分析対象成分 10 mg/L 濃度の 3 成分または 4 成分混合標準溶液を調製した。

7. 分析操作

分析操作全体の概要を図 1 に示す。

7.1. 妥当性確認用試料の調製

前項で調製した混合標準溶液を同じ溶媒で希釈して、0.2 mg/L 濃度および 10 mg/L の添加用標準溶液を調製した。均一化した試料 20.0 g を三角フラスコに量り取った。添加用 10 mg/L および 0.2 mg/L 混合標準溶液 1 mL を添加して 30 分間放置し、添加濃度 0.5 および 0.01 mg/kg の添加回収用試料とし、これらの分析により分析法の

妥当性確認をした。

7.2. 分析

7.2.1. 抽出

均一化試料 20.0 g にアセトニトリル 100 mL を加え、30 分間振とうした。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣をアセトニトリル 50 mL で洗い、同様にろ過した。ろ液を合せアセトニトリルで 200 mL 定容とした。農薬 3 の抽出ではアセトニトリルの代わりにアセトンを抽出溶媒とした。

7.2.2. 精製

7.2.2.1. グラファイトカーボンミニカラム精製（農薬 1）

グラファイトカーボンミニカラムにアセトニトリルおよび水を順次 5 mL ずつ流下し前処理した。抽出液 1 mL（試料 0.1 g 相当量）に水 10 mL を加え混合後、前処理したグラファイトカーボンミニカラムに流下した。さらに、アセトニトリル/水(10:90、v/v)混液 10 mL で容器内を洗浄し、これをグラファイトカーボンミニカラム移して流下し、その流出液を捨てた。次いで、アセトニトリル/水(40:60、v/v)混液 5 mL を流下し、溶出液を取った。

7.2.2.2 C₁₈ ミニカラム精製（農薬 2~7）

C₁₈ ミニカラムにアセトニトリルおよび水を順次 5 mL ずつ流下し前処理した。抽出液 1 mL（試料 0.1 g 相当量）に水 10 mL を加え混合後、前処理した C₁₈ ミニカラムに流下した。さらに、アセトニトリル/水(40:60、v/v)混液 10 mL で容器内を洗浄し、これを C₁₈ ミニカラム移して流下し、その流出液を捨てた。次いで、アセトニトリル 10 mL を流下し、溶出液を取った。農薬 3 では、アセトニトリル/水(40:60、v/v)混

液の代わりにアセトニトリル/水(60:40、v/v)混液を使用した。

7.2.2.3. グラファイトカーボンミニカラム精製 (農薬 4、6、7; ほうれんそう)

C18 ミニカラムの溶出液を、7.2.2.1 に記載の方法で前処理したグラファイトミニカラムに流下した。さらに、アセトニトリル/トルエン(75:25、v/v)混液 20 mL で容器内を洗浄し、これをグラファイトカーボンミニカラム移して流下し、全溶出液を取り、40℃以下の水浴中で減圧濃縮し、最後は窒素気流下で溶媒を留去した。

7.2.3 定量

溶出液をアセトニトリル (農薬 1、2、4) または水 (農薬 3) で 10 mL 定容 (必要に応じて農薬 3 ではアセトニトリル/水 (20:80、v/v)混液で、その他はアセトニトリルで希釈) し、シリンジフィルターを用いてろ過後、その 10 μ L を第 7.3 項で示す条件の高速液体クロマトグラフに注入してピーク面積を求め、検量線より各農薬成分の重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。

7.3. LC-MS/MS の操作条件

7.3.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム: ZORBAX Eclipse Plus C18 1.8 μ m (2.1 mm i.d. \times 100 mm、Agilent 製)。カラム温度: 40℃。注入量: 10 μ L。移動相: アセトニトリル/5 mM 酢酸アンモニウム(v/v)、農薬 1 では 8:92、農薬 3 では 80:20-3min-90:10)、農薬 2 及びはくさいの農薬 4 では 50:50-6min-95:5、農薬 5、6、7 及びほうれんそうの農薬 4 では 60:40(3.5min)-2.5min-95:5 (2min)、流速: 農薬 1 では 0.3mL/min、その他でははくさいでは 0.4mL/min、ほうれんそうでは

0.5mL/min。

7.3.2. 質量分析計

イオン化法: エレクトロスプレーイオン化法 (ESI)、乾燥ガス温度: 320℃(農薬 1 では 300℃)、乾燥ガス流量: 5 L/min、ネブライザー圧力: 45 psi (農薬 1 では 35psi)、イオン導入電圧: 3500 V (農薬 1 では 2500V、農薬 6、7 では 5000V)、コリジョンガス: 窒素、イオン検出法: MRM 法。モニタリングイオン、フラグメンタ電圧およびコリジョン電圧は表 3 にまとめた。

7.4. 検量線の作成

標準原液をアセトニトリル(農薬 1 ではアセトニトリル/水(20:80、v/v)混液)で希釈し、各分析成分濃度が 0.00005、0.0001、0.0004、0.001 および 0.002 mg/L の検量線用の混合または個別の標準溶液を調製した。その標準溶液を第 7.3 項の操作条件の LC-MS/MS に注入し、MRM クロマトグラムを解析してピーク面積値を求めた。各農薬成分の重量を横軸に、同ピーク面積値を縦軸にとり、絶対検量線法により各検量線を作成した。

7.5. 回収率および残留濃度の算出

試料溶液を、第 7.3 項の操作条件の LC-MS/MS に注入して、ピーク面積を測定し、各農薬成分の添加濃度に対する回収率および残留濃度を算出した。

7.6. 保存安定性試験

均一化した無処理試料 20 g を 200 mL 容の三角フラスコにはかりとり、2 mg/L 混合標準溶液または個別農薬の標準溶液各 1 mL をそれぞれ別々に添加して-20℃に保存した。全試料の分析終了後、同様に分析して回収率を求めた。

8. 解析

数値計算にはマイクロソフト社のエクセル 2002 を使用した。シャピロ・フランシア検定、EU 方式および NAFTA 方式による最大残留量の推定には、米国 EPA の HP から入手した NAFTA の MRL カルキュレーターズプレッドシート第 3 版 (2009 年 8 月 ; The NAFTA MRL/Tolerance Harmonization Workgroup 作) を使用した。

C. 結果および考察

1. 定量限界、および分析法の妥当性

1) 定量限界は全農薬成分共に 0.01 mg/kg とした。

2) 分析法の妥当性は、各試料における添加回収試験を 3 連で行い、それらの平均回収率およびバラツキで評価した。添加回収濃度は、定量限界相当濃度である 0.01 mg/kg と高濃度 0.5 mg/kg で評価し、さらに、処理区で検出された濃度により 1 mg/kg、2 mg/kg または 5 mg/kg 添加の回収試験を追加で行なった。分析法妥当性確認の結果を表 4 に示す。

各試料ともに無処理区試料ではいずれの農薬成分および妨害となるピークは検出されなかった。0.01 mg/kg 添加の場合、各調製場所における平均回収率とバラツキ (RSD 値) は全農薬成分とも、それぞれ、72~114% および 0.6~10.0% と良好であった。また、0.5 mg/kg 添加の場合も同様に、72~100% および 0.6~5.2% と良好であった。

3) 保存安定性試験：各試料における保存安定性試験の結果を表 4 に示す。はくさい試料の保存期間は 123 日 (宮崎試料) ~171 日 (青森試料、岩手試料)、ほうれんそう試料の保存期間は 40 日 (徳島試料) ~120

日 (福島試料) であった。はくさいおよびほうれんそうの保存安定性試験試料の回収率はそれぞれ、70~98% 及び 76~102% の範囲であり、いずれの農薬成分においても保存安定性の問題はみられなかった。

2. 処理区試料における残留値

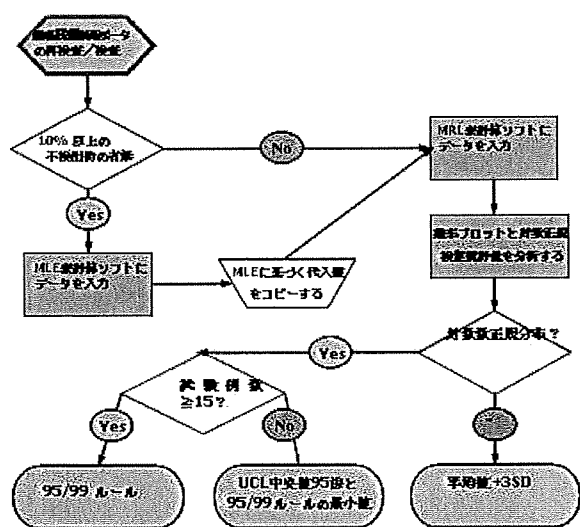
2 年間にわたってはくさいとほうれんそう各 16 例の残留値の分布データを得る計画で、21 年度は半分の 8 例のデータを 8 県の試験地から得た。

最大残留条件またはそれに近い条件では、調査対象とした全農薬がすべての試料で LOQ を超えて残留していた。農薬別に 8 例の残留データでみた最大値と最小値の比は、はくさいで 5.7-14 倍、ほうれんそうで 2.3-3.1 倍であり、RSD も、はくさいが 60-78% (平均 68%)、ほうれんそうが 33-43% (平均 38%) と、ほうれんそうでは小さなばらつきであった。これは、はくさいが露地栽培で天候の影響を受けやすいのに対して、ほうれんそうは施設栽培されたことを反映していると推定される。海外で実施された作物残留試験における RSD は、NAFTA の MRL カルキュレーターに記載されている各種作物及び農薬の残留データのうち、PHI が分かっているもので <LOQ を含まない米国 EPA、カナダ PMRA の計 63 作残留試験データセットの平均 RSD は 60% ($\pm 44\%$)、中央値は 55% であり、今回のはくさいのデータのばらつきは、米国、カナダの平均値に近かった。

残留値の分布の形を適切に推定するには例数が足りないが、正規分布からのずれを示す歪度は、はくさいでは農薬 1 (-0.07) を除いて、0.8~1.7、ほうれんそうでは 0.7

～1.3 であり、正規分布からのずれが示唆される。シャピロ・フランシアの検定値は、はくさいで 0.88～0.95、ほうれんそうで 0.83～0.97 であり、両農産物とも、調査した全農薬とも対数正規分布仮説は棄却されなかった ($P>0.05$)。

NAFTA の手法では、下図のように、残留値の分布の形、試験例数によって、基準値案に採用する統計値を変える。残留データの分布が対数正規性を有しない場合は、 $\text{平均値}+3\text{SD}$ を基準値案に採用し、対数正規性を有する場合は、試験例数が 16 以上であれば 95/99 ルール (95 パーセントイル値の 95%信頼区間上限値と 99 パーセントイル値の小さい方を採用する)、15 例以下では、中央値の 95%信頼区間上限値 (UCLMed 95th) と、95/99 ルールのうちの小さい方の値を基準値案に採用する。



今回の 8 例のデータについては、2 農産物の全農薬で UCLMed95th が最も大きな値を与えたが、2 作物における大部分の農薬で 95/99 ルールによる値が NAFTA 法による基準値案となる。OECD では平均値+

4 SD を基準値案とする案⁸⁾が検討されているが、今回のデータでは、NAFTA 法と OECD 法は類似の値を与えた。NAFTA 法および OECD 法による基準値案とも日本の経験則を基にした標準的な残留基準値範囲内に入っていた。

今回調査した大部分の農薬の残留基準値は、上記の標準的基準値案の範囲内に入っており、作残留試験における測定値もこの基準値以内であった。しかし、農薬 2 のはくさいにおける基準値は標準基準値案よりも小さく、測定された最大値は基準値を少し超えていた。また、農薬 6 のほうれんそうにおける残留基準値は標準的な基準値案範囲の 1/2 以下の小さな値に設定されており、作残留試験の全測定値がこの基準値を超えていた。概して、ほうれんそうでは、調査した 4 農薬とも残留基準値は、適用範囲での使用によって生じる残留レベルに比べて余裕のない値に設定されていた。

D. 結論

はくさい (露地栽培) とほうれんそう (施設栽培) における数種農薬の 8 圃場における作物残留性試験データを得た。現行残留基準には、適用範囲内の使用でも基準値を超える残留を生じるケースも認められた。国内と NAFTA 等で採用されている手法による残留基準値案の比較を試行した。

E. 参考文献

- 1) Commission of the European Communities, Directorate General for Agriculture: VI BII-1, Appendix 1, Calculation of maximum residue levels

and safety intervals. 7039/VI/95 EN、
22/7/1997

2)US-EPA、EPA-HQ-OPP-2007-0632-0003、
Canadian PMRA、PRO2005-4:Guidance for
setting pesticide maximum residue
limits based on filed trial data.

3)NAFTA MRL calculator(Aug、2009) :
[www.epa.gov/oppfead1/international/n
aftatwg/mrl-calculator.xls](http://www.epa.gov/oppfead1/international/n
aftatwg/mrl-calculator.xls)

4) US-EPA、EPA-HQ-OPP-2007-0632-
0002: Statistical Basis of the NAFTA
Method for Calculating Pesticide
Maximum Residue Limits from Field
Trial Data

5) FAO: Pesticide residues in food 2006、
FAO Plant Production and Protection
Paper、187、21 (2006)

6) FAO: Pesticide residues in food 2007、
FAO Plant Production and Protection
Paper、191、18 (2007)

7) FAO: Pesticide residues in food 2009、
FAO Plant Production and Protection
Paper、196、3 (2009)

8) Discussion paper on the calculation
method for the estimation of maximum
residue limits for pesticide being
developed through the OECD、CX/PR
10/42/11、March 2010

9) Codex Alimentarius Commission、
CL2009/19-PR (June、2009)、Request
for comments on the MRL calculation
method being developed through the
OECD

10) Kieran Hyder、Kim Z. Travis、Zoe K.
Welsh and Ian Pate: *Human and
Ecological Risk Assessment*: 9 (3) 、

721-740 (2003)

F. 健康危険情報

なし

G. 研究発表

なし

H. 知的財産権の出願・登録状況

なし

表1 調査対象農薬

有効成分	剤形	AI含量
農薬1	顆粒水溶剤	20%
農薬2	乳剤	15%
農薬3	フロアブル	10%
農薬4	乳剤	10%
農薬5	顆粒水和剤	20%
農薬6	顆粒水溶剤	6%
農薬7	乳剤	5%

表2 農薬処理

作物	農薬	希釈倍率	散布量	散布回数	散布間隔	採取
はくさい	農薬1 顆粒水溶剤	2000倍	300L/10a	2	7日	最終散布3日後
	農薬2 乳剤	1000倍		2		最終散布14日後
	農薬3 フロアブル	1000倍		2		最終散布7日後
	農薬4 乳剤	2000倍		2		最終散布14日後
	農薬5 顆粒水和剤	2000倍		3		最終散布1日後
ほうれんそう	農薬1 乳剤	3000倍	200L/10a	2	7日	最終散布3日後
	農薬6 顆粒水溶剤	1000倍		3		最終散布7日後
	農薬7 乳剤	2000倍		2		最終散布7日後
	農薬4 乳剤	4000倍		3		最終散布3日後

表3 保持時間、モニタリングイオン、測定条件

有効成分	分子量	保持時間 (分)	プリカー サイオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)	フラグメン タ電圧 (V)	コリジョン 電圧(eV)	測定モー ド
農薬1	202.2	2.8	203.0	129.2	100	5	+
農薬2	383.9	4.3	384.1	197.1	150	20	+
農薬3	491.1	3.7	491.9	110.9	150	30	+
農薬4	488.8	4.7	489.0	158.1	100	15	+
農薬5	682.4	3.1	680.9	254.1	150	25	-
農薬6	416.3	6.2	433.0	190.9	100	10	+
農薬7	381.1	3.1	378.8	339.0	100	6	-

表 4-1 分析法妥当性確認の結果(はくさい)

農薬名	調製場所	回収率(%)*												無処理区 (mg/kg)						保存試験(%)				
		0.01 mg/kg添加			0.5 mg/kg添加			1 mg/kg添加			2 mg/kg添加			5 mg/kg添加			①	②	平均					
		①	②	③	平均	RSD	①	②	③	平均	RSD	①	②	③	平均	RSD								
農薬1	菅森	98	96	95	96	1.6	88	98	96	97	1.2	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	95	93	94	
	岩手	98	97	97	97	0.6	100	98	97	98	1.6	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	95	93	94
	茨城	107	104	101	104	2.9	100	100	96	99	2.3	98	98	97	98	0.6	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	97	95	96
	群馬	98	95	95	96	1.8	101	101	99	100	1.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	98	96	97
	千葉	101	101	96	99	2.9	99	97	97	98	1.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	98	98	98
	山梨	99	97	95	97	2.1	99	99	98	99	0.6	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	97	96	96
	高知	98	97	97	97	0.6	97	96	96	96	0.6	98	97	97	97	0.6	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	97	95	96
	宮崎	98	98	94	97	2.4	101	100	100	100	0.6	98	98	97	98	0.6	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	98	97	98
	菅森	93	90	88	90	2.8	94	93	93	93	0.6	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	80	79	80
	岩手	87	87	86	87	0.7	90	89	89	89	0.6	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	78	74	76
農薬2	茨城	87	85	84	85	1.8	82	81	78	80	2.6	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	79	79	79
	群馬	96	94	93	94	1.6	96	91	90	92	3.5	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	81	80	80
	千葉	90	88	87	88	1.7	87	86	86	86	0.7	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	79	79	79
	山梨	89	89	87	88	1.3	88	88	86	87	1.3	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	71	71	71
	高知	89	88	81	86	5.1	86	82	81	83	3.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	72	71	72
	宮崎	93	92	90	92	1.7	87	86	86	86	0.7	92	89	88	90	2.3	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	80	80	80
	菅森	75	71	71	72	3.2	80	79	77	79	1.9	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	73	72	72
	岩手	87	83	83	84	2.7	88	82	81	84	4.5	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	76	75	76
	茨城	74	73	73	73	0.8	76	75	73	75	2.0	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	71	70	70
	群馬	74	71	70	72	2.9	76	76	72	75	3.1	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	83	79	81
農薬3	千葉	93	92	92	92	0.6	89	86	85	87	2.4	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	78	76	77
	山梨	78	76	72	75	4.1	83	81	76	80	4.5	86	86	81	84	3.4	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	73	70	72
	高知	83	76	76	78	5.2	83	82	82	82	0.7	89	87	84	87	2.9	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	73	73	73
	宮崎	94	92	89	92	2.7	96	93	91	93	2.7	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	81	80	80
	菅森	88	83	79	83	5.4	98	96	96	97	1.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	88	84	86
	岩手	90	84	80	85	5.9	103	97	96	99	3.8	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	84	81	82
	茨城	77	76	72	75	3.5	96	92	89	92	3.8	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	95	89	92
	群馬	111	107	106	108	2.4	101	100	93	98	4.4	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	87	84	86
	千葉	96	96	94	95	1.2	95	94	91	93	2.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	92	92	92
	山梨	96	95	92	94	2.2	99	96	93	96	3.1	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	90	86	88
農薬4	高知	101	97	96	98	2.7	90	90	87	89	1.9	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	88	83	86
	宮崎	111	105	94	103	8.3	94	92	92	93	1.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	93	89	91
	菅森	96	94	93	94	1.6	102	100	96	99	3.1	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	94	92	93
	岩手	95	91	89	92	3.3	99	98	97	98	1.0	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	91	91	91
	茨城	99	96	94	96	2.6	99	97	97	98	1.2	100	99	99	99	0.6	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	96	95	96
	群馬	110	109	105	108	2.4	102	100	99	100	1.5	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	95	95	95
	千葉	107	103	102	104	2.5	99	99	94	97	3.0	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	95	95	95
	山梨	104	104	102	103	1.1	100	99	98	99	1.0	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	94	94	94
	高知	97	97	95	96	1.2	97	95	95	96	1.2	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	93	92	92
	宮崎	97	97	96	97	0.6	98	98	94	97	2.4	-	-	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	96	96	96

*表中「-」は検対象外

表 4-2 分析法妥当性確認の結果(ほうれんそう)

農薬	製調場所	回収率(%)*												無処理区 (mg/kg)						保存試験(%)								
		0.01 mg/kg添加			0.5 mg/kg添加			10 mg/kg添加			20 mg/kg添加			①	②	平均	①	②	平均									
		①	②	③	平均	RSD	①	②	③	平均	RSD	①	②	③	平均	RSD	①	②	平均	RSD								
農薬1	福島	107	105	103	105	1.9	100	98	97	98	1.6	93	92	92	92	0.6	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	97	95	96		
	茨城	94	94	92	93	1.2	100	100	98	99	1.2	-	-	-	-	-	-	95	94	93	94	1.1	<0.01	<0.01	<0.01	98	98	98
	千葉	95	94	94	94	0.6	95	94	94	94	0.6	94	92	91	92	1.7	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	96	96	96	
	山梨	103	103	102	103	0.6	98	97	90	95	4.6	95	93	92	93	1.6	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	97	95	96	
	三重	106	104	103	104	1.5	100	98	96	98	2.0	93	92	91	92	1.1	-	94	90	89	91	2.9	<0.01	<0.01	<0.01	99	98	98
	徳島	104	102	101	102	1.5	96	95	95	95	0.6	-	-	-	-	-	-	95	94	92	94	1.6	<0.01	<0.01	<0.01	97	97	97
	高知	109	106	105	107	2.0	97	97	96	97	0.6	-	-	-	-	-	-	95	94	92	94	1.6	<0.01	<0.01	<0.01	100	99	100
	宮崎	115	114	111	113	1.8	99	99	98	99	0.6	95	95	94	95	0.6	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	100	99	100	
	徳島	101	95	94	97	3.9	82	81	78	80	2.6	83	81	72	79	7.4	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	88	88	88	
	茨城	91	87	87	88	2.6	85	80	79	81	4.0	-	-	-	-	-	-	89	88	85	87	2.4	<0.01	<0.01	<0.01	87	82	84
農薬6	千葉	92	90	83	88	5.3	83	79	76	79	4.4	82	81	79	81	1.9	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	91	85	88	
	山梨	89	81	78	83	6.9	84	82	76	81	5.2	83	83	79	82	2.8	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	81	80	80	
	三重	90	88	80	86	6.2	81	79	79	80	1.4	87	83	81	84	3.7	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	86	86	86	
	徳島	91	80	75	82	10.0	88	86	82	85	3.6	-	-	-	-	-	-	87	86	79	84	5.2	<0.01	<0.01	<0.01	86	84	85
	高知	99	88	86	91	7.7	87	87	82	85	3.4	-	-	-	-	-	-	88	88	85	87	2.0	<0.01	<0.01	<0.01	93	86	90
	宮崎	88	83	80	84	4.8	89	88	84	87	3.0	85	81	80	82	3.2	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	85	80	82	
	福島	100	95	95	97	3.0	90	89	88	89	1.1	92	92	89	91	1.9	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	92	91	92	
	茨城	94	94	92	93	1.2	88	88	87	88	0.7	-	-	-	-	-	-	93	91	90	91	1.7	<0.01	<0.01	<0.01	90	89	90
	千葉	98	92	88	93	5.4	89	87	87	88	1.3	89	87	87	88	1.3	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	91	86	88	
	山梨	103	95	91	96	6.3	93	89	86	89	3.9	96	92	91	93	2.8	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	89	89	89	
農薬7	三重	99	98	92	96	3.9	90	89	87	89	1.7	93	92	88	91	2.9	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	91	89	90	
	徳島	106	97	95	99	5.9	90	90	89	90	0.6	-	-	-	-	-	-	96	94	93	94	1.6	<0.01	<0.01	<0.01	93	93	93
	高知	99	96	90	95	4.8	93	91	90	91	1.7	-	-	-	-	-	-	96	94	89	93	3.9	<0.01	<0.01	<0.01	79	73	76
	宮崎	104	98	95	99	4.6	92	91	91	91	0.6	94	94	90	93	2.5	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	89	86	88	
	福島	117	114	111	114	2.6	94	92	92	93	1.2	93	93	90	92	1.9	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	91	90	90	
	茨城	104	104	103	104	0.6	89	85	83	86	3.6	-	-	-	-	-	-	94	94	92	93	1.2	<0.01	<0.01	<0.01	89	88	88
	千葉	102	98	92	97	5.2	91	89	84	88	4.1	95	91	91	92	2.5	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	89	89	89	
	山梨	118	112	109	113	4.1	94	91	86	90	4.5	95	93	90	93	2.7	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	105	100	102	
	三重	99	97	94	97	2.6	93	93	87	91	3.8	97	95	93	95	2.1	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	88	87	88	
	徳島	109	104	93	102	8.0	94	93	90	92	2.3	-	-	-	-	-	-	96	93	91	93	2.7	<0.01	<0.01	<0.01	94	92	93
農薬4	高知	96	94	93	94	1.6	97	97	96	97	0.6	-	-	-	-	-	-	94	94	92	93	1.2	<0.01	<0.01	<0.01	93	89	91
	宮崎	98	95	90	94	4.3	93	92	89	91	2.3	95	94	93	94	1.1	-	-	-	-	-	<0.01	<0.01	<0.01	91	87	89	

*表中「-」は検討対象外

表 5-1 処理区試料の残留値：はくさい

農薬	調製場所	処理区			統計値	基準値案		
		残留値 (mg/kg)				EU1(正規;95th,99th)	EU1(95%信頼区間上限)	EU2
		①	②	平均				
農薬1	青森	0.44	0.43	0.44	Max.= 0.68	0.80	1.0	
	岩手	0.16	0.16	0.16	Min.= 0.12	1.2	1.5	
	茨城	0.60	0.60	0.60	Ave.= 0.40	1.3		
	群馬	0.12	0.12	0.12	Med.= 0.42	1.8		
	千葉	0.17	0.17	0.17	SD= 0.23	3.0		
	山梨	0.40	0.39	0.40	RSD= 60	1.1		
	高知	0.68	0.67	0.68	Skew= -0.07	1.5		
	宮崎	0.66	0.66	0.66	SF-test 0.883*	Jpn	1	2
農薬2	青森	0.13	0.13	0.13	Max.= 0.60	0.60	0.70	
	岩手	0.14	0.14	0.14	Min.= 0.08	0.80	1.0	
	茨城	0.23	0.23	0.23	Ave.= 0.23	0.70		
	群馬	0.09	0.08	0.08	Med.= 0.15	0.90		
	千葉	0.10	0.09	0.10	SD= 0.18	1.1		
	山梨	0.36	0.35	0.36	RSD= 78	0.80		
	高知	0.17	0.16	0.16	Skew= 1.70	1		
	宮崎	0.60	0.60	0.60	SF-test 0.948*	Jpn	1	2
農薬3	青森	0.45	0.43	0.44	Max.= 1.09	1.1	1.3	
	岩手	0.39	0.37	0.38	Min.= 0.08	1.6	2.0	
	茨城	0.38	0.35	0.36	Ave.= 0.48	1.5		
	群馬	0.08	0.08	0.08	Med.= 0.41	3.0		
	千葉	0.17	0.16	0.16	SD= 0.33	3.0		
	山梨	0.75	0.75	0.75	RSD= 68	1.5		
	高知	0.62	0.60	0.61	Skew= 0.76	2		
	宮崎	1.11	1.07	1.09	SF-test 0.940*	Jpn	1	3
農薬4	青森	0.11	0.11	0.11	Max.= 0.36	0.35	0.45	
	岩手	0.09	0.09	0.09	Min.= 0.06	0.50	0.70	
	茨城	0.16	0.15	0.16	Ave.= 0.16	0.50		
	群馬	0.06	0.05	0.06	Med.= 0.12	0.60		
	千葉	0.07	0.07	0.07	SD= 0.11	0.80		
	山梨	0.28	0.27	0.28	RSD= 69	0.50		
	高知	0.12	0.12	0.12	Skew= 1.27	0.6		
	宮崎	0.37	0.36	0.36	SF-test 0.954*	Jpn	0.5	1
農薬5	青森	1.73	1.71	1.72	Max.= 2.52	2.5	3.5	
	岩手	1.02	0.99	1.00	Min.= 0.24	4.0	5.0	
	茨城	0.57	0.56	0.56	Ave.= 1.19	3.5		
	群馬	0.24	0.24	0.24	Med.= 1.27	7.0		
	千葉	0.35	0.34	0.34	SD= 0.79	9.0		
	山梨	1.56	1.53	1.54	RSD= 67	4.0		
	高知	1.57	1.55	1.56	Skew= 0.36	5		
	宮崎	2.52	2.51	2.52	SF-test 0.929*	Jpn	3	5

Max.=最大値、Min.=最小値、Ave.=平均値、Med.=中央値、RSD=相対標準偏差(%)、Skew:歪度、SF-test: シヤピロ・フランシアの検定、*: SF-test で対数正規分布仮説棄却されず (P>0.05)。EU1、EU2: それぞれ、EUの方法Iおよび方法II。95th、99th: 95パーセンタイル値、99パーセンタイル値。95%信頼区間上限: EU1法(正規分布)の95パーセンタイルと99パーセンタイルの95%信頼区間上限値、NAFTA(95/99): NAFTAの最大残留量(対数正規分布の際の95パーセンタイル値の95%信頼区間上限と99パーセンタイル値のうち小さい方)。Jpn: 日本での経験則による標準的推定MRL範囲。AV+4SD: OECD案⁸⁾。

表5-2 処理区試料の残留値 (ほうれんそう)

農薬	調製場所	処理区			統計解析	基準値案			
		残留値(mg/kg)							
		①	②	平均					
農薬1	福島	5.37	5.36	5.36	Max.=	12.2	EU1(正規;95th,99th)	13	15
	茨城	12.2	12.2	12.2	Min.=	4.80	EU1(95%信頼区間上限)	18	25
	千葉	5.67	5.56	5.62	Ave.=	7.52	EU2(分布非依存)	25	
	山梨	4.87	4.80	4.84	Med.=	5.76	NAFTA(95/99)	18	
	三重	4.80	4.79	4.80	SD=	3.1	UCLMed95th	40	
	徳島	11.0	10.6	10.8	RSD=	41	AV+3SD	17	
	高知	10.9	10.3	10.6	Skew=	0.68	AV+4SD(丸め)	20	
	宮崎	5.90	5.89	5.90	SF-test	0.833*	Jpn	15	20
農薬6	福島	2.96	2.88	2.92	Max.=	5.7	EU1(正規;95th,99th)	6	7
	茨城	5.00	5.00	5.00	Min.=	2.14	EU1(95%信頼区間上限)	8	9
	千葉	3.38	3.28	3.33	Ave.=	3.50	EU2	10	
	山梨	3.79	3.78	3.78	Med.=	3.13	NAFTA(95/99)	8.0	
	三重	2.80	2.79	2.80	SD=	1.3	UCLMed95th	25	
	徳島	5.68	5.62	5.65	RSD=	36	AV+3SD	8.0	
	高知	2.35	2.34	2.34	Skew=	0.86	AV+4SD(丸め)	9	
	宮崎	2.15	2.12	2.14	SF-test	0.966*	Jpn	5	10
農薬7	福島	1.58	1.54	1.56	Max.=	3.4	EU1(正規;95th,99th)	3.5	4.0
	茨城	3.38	3.36	3.37	Min.=	1.44	EU1(95%信頼区間上限)	4.0	6.0
	千葉	2.21	2.20	2.20	Ave.=	2.09	EU2	6	
	山梨	1.84	1.83	1.84	Med.=	1.85	NAFTA(95/99)	4.5	
	三重	1.48	1.41	1.44	SD=	0.7	UCLMed95th	13	
	徳島	2.88	2.84	2.86	RSD=	33	AV+3SD	4.5	
	高知	1.90	1.82	1.86	Skew=	1.15	AV+4SD(丸め)	5	
	宮崎	1.56	1.56	1.56	SF-test	0.913*	Jpn	5	10
農薬4	福島	3.05	3.00	3.02	Max.=	8.6	EU1(正規;95th,99th)	8.0	10
	茨城	8.76	8.52	8.64	Min.=	2.78	EU1(95%信頼区間上限)	11	14
	千葉	3.87	3.75	3.81	Ave.=	4.65	EU2	12	
	山梨	3.47	3.38	3.42	Med.=	3.88	NAFTA(95/99)	11	
	三重	2.84	2.73	2.78	SD=	2.0	UCLMed95th	30	
	徳島	6.23	6.12	6.18	RSD=	43	AV+3SD	11	
	高知	5.39	5.36	5.38	Skew=	1.31	AV+4SD(丸め)	13	
	宮崎	4.00	3.90	3.95	SF-test	0,941*	Jpn	10	15

Max.=最大値、Min.=最小値、Ave.=平均値、Med.=中央値、RSD=相対標準偏差(%)、Skew:歪度、SF-test:シャピロ・フランシアの検定、*:SF-testで対数正規分布仮説棄却されず(P>0.05)。EU1、EU2:それぞれ、EUの方法Iおよび方法II。95th、99th:95パーセンタイル値、99パーセンタイル値。95%信頼区間上限:EU1法(正規分布)の95パーセンタイルと99パーセンタイルの95%信頼区間上限値、NAFTA(95/99):NAFTAの最大残留量(対数正規分布の際の95パーセンタイル値の95%信頼区間上限と99パーセンタイル値のうちの小さい方)。Jpn:日本での経験則による標準的推定MRL範囲。AV+4SD:OECD案⁸⁾。

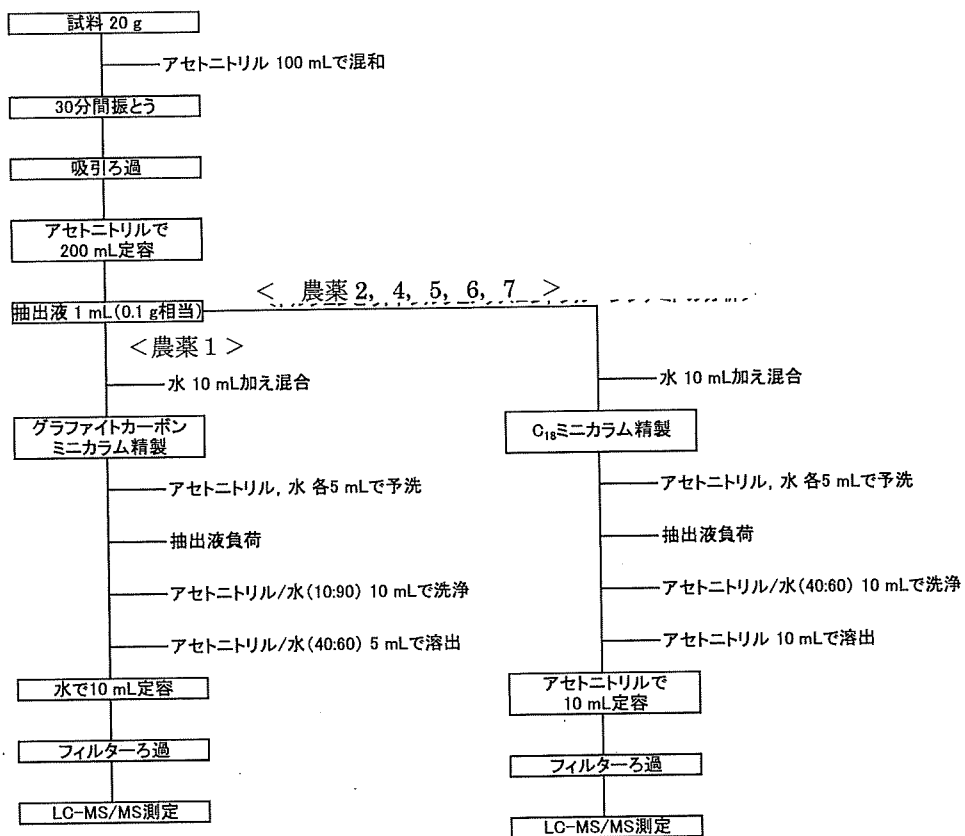


図 1-1. 分析工程の概要（農薬 1、2、4、5、6、7）

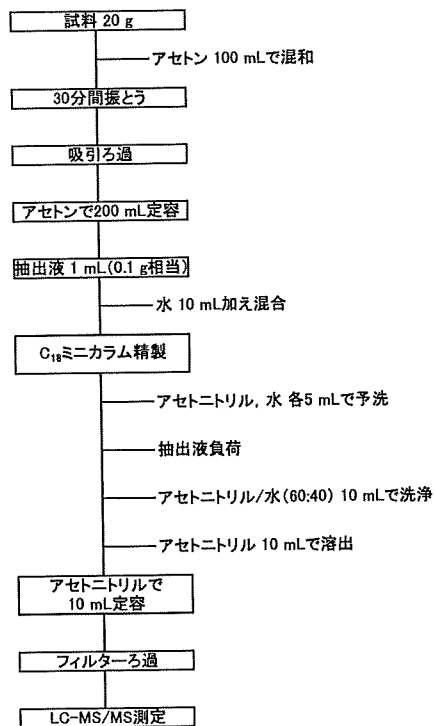


図 1-2. 分析工程の概要（農薬 3）

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. 平成 21 年度分担研究報告書

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化と国際化対応に関する研究

3. 調理加工に伴う分解生成物のリスク管理手法に関する研究：
調理加工における農薬分解物

研究分担者 永山敏廣
（東京都健康安全研究センター）
研究協力者 高野伊知郎
（東京都健康安全研究センター）

II. 平成 21 年度分担研究報告書

食品中残留農薬のリスク管理手法の精密化と国際化対応に関する研究:

3. 調理加工に伴う分解生成物のリスク管理手法に関する研究

研究分担者 永山敏廣 東京都健康安全研究センター

研究要旨

多くの農産物は調理加工を経て喫食されるが、加熱等を伴う加工によって食品中の残留農薬の一部は分解するといわれる。しかし、その実態は明確でなく、分解物のリスク管理の方策は定まっていない。そこで、ヒトへの健康影響リスクをより適切に管理する観点から、残留農薬を含んだ食品を摂取する場合に、食品の加熱加工に伴い生成される分解物に関するデータを集積し、分解物を把握するモデル実験系の構築など、分解物のリスク管理手法について検討する。

研究協力者

高野伊知郎

東京都健康安全研究センター

A. 研究目的

食品中の残留農薬のリスク管理について、食品中の残留農薬の一部は加熱等を伴う加工によって分解するといわれるが、その実態は明確でなく、分解物のリスク管理の方策は定まっていない。残留農薬を含んだ食品の摂取に伴うヒトへの健康影響リスクをより適切に管理するため、食品の加熱加工に伴い生成される分解物に関するデータを収集、解析して、生成物検索のためのモデル実験系を考案する。代表的な事例について試行を実施して、分解生成物を把握を試みて、調理加工にかかわるリスク管理手法の指針案について検討し、加工食品の喫食に伴う健康影響リスクを判断するための基礎資料とする。

B. 研究方法

国際機関や諸外国の機関あるいは学術雑誌などに公表された農産物加工データ等を収集、解析し、調理加工に伴い生成

した農薬分解物についてリスト化する。また、分解生成物検索に関する文献等を収集して、モデル実験手法を検討する。さらに、提示したモデル実験で分解生成物の検索を試み、農産物加工過程で生成した農薬分解物の捕捉と同定に関する検証を行い、分解生成物確認のためのモデル実験手法を指針案にとりまとめる。

C. 研究結果及び考察

国際機関、諸外国の機関で提示された、あるいは学術雑誌などに公表された農産物加工にかかわる農薬の分解等に関する知見の中から加熱分解物に関するデータ等を収集し、リスト化した。

a. 国際機関及び諸外国の機関、あるいは学術雑誌等に示された、食品の調理加工等に基づく農薬の加熱時における分解物に関するデータ

1. 国連食糧農業機構／世界保健機関 (FAO/WHO) 合同残留農薬専門家会議 (JMPR: Joint Meeting on Pesticide Residues) で評価されている農薬の加熱分解物に関するデータ¹⁾