

表7 はくさい中の残留

| 農薬 | 年次 | 調整場所 | 残留濃度(mg/kg) | 統計値 (年次別試料) | 統計値、推定MRL (H21+H22試料) | 算定MRL | | |
|------|----|------|-------------|----------------|--------------------------|------------------------------------|-------|----------------|
| 農薬 | 年次 | 調整場所 | ① 平均 | ② 平均 | 統計値 (年次別試料) | 統計値、推定MRL (H21+H22試料) | 算定MRL | |
| 農薬 1 | H | 青森 | 0.46 | 0.43 | 0.44 | Max=0.7 Min=0.12 | 0.84 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 岩手 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | Ave=0.37 SD=0.22 | 0.12 | |
| | | 茨城 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | RSD=61% | 0.43 | |
| | | 群馬 | 0.12 | 0.12 | 0.12 | Jarque Bera=11.4 SF-test=0.922 | 0.40 | |
| | | 千葉 | 0.17 | 0.17 | 0.17 | EU1(N)=0.9 EU2=1.3 | 0.40 | |
| | 21 | 山梨 | 0.40 | 0.39 | 0.40 | NAFTA(95/99)=1.6 (UPLMed95)=2.5 | 0.40 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 高知 | 0.68 | 0.87 | 0.68 | RSD=46% | 0.40 | |
| | | 宮崎 | 0.66 | 0.66 | 0.66 | OECD(2)=1.328 | 0.40 | |
| | | 岩手 | 0.37 | 0.36 | 0.36 | Jpn (AV, Max)=1 | 0.40 | |
| | | 茨城 | 0.38 | 0.35 | 0.36 | EU1(N)=0.9 EU2=1.3 | 0.40 | |
| 農薬 2 | H | 群馬 | 0.39 | 0.39 | 0.39 | Max=0.8 Min=0.16 | 0.9 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 千葉 | 0.64 | 0.63 | 0.64 | Ave=0.48 SD=0.22 | 0.9 | |
| | | 山梨 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | RSD=46% | 0.9 | |
| | | 石川 | 0.16 | 0.16 | 0.16 | NAFTA(95/99)=1.6 (UPLMed95)=2.5 | 0.9 | |
| | | 高知 | 0.67 | 0.64 | 0.66 | RSD=46% | 0.9 | |
| | 21 | 宮崎 | 0.86 | 0.83 | 0.84 | OECD(2)=1.328 | 0.9 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 青森 | 0.13 | 0.13 | 0.13 | Jpn (AV, Max)=2 | 0.9 | |
| | | 岩手 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | Max=0.60 Min=0.08 | 0.9 | |
| | | 茨城 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | Ave=0.23 SD=0.18 | 0.9 | |
| | | 群馬 | 0.09 | 0.08 | 0.08 | RSD=78% | 0.9 | |
| 農薬 3 | H | 千葉 | 0.36 | 0.35 | 0.36 | Max=0.60 Min=0.10 | 0.50 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 山梨 | 0.17 | 0.16 | 0.16 | Ave=0.26 SD=0.14 | 0.50 | |
| | | 高知 | 0.60 | 0.60 | 0.60 | RSD=55% | 0.50 | |
| | | 宮崎 | 0.14 | 0.13 | 0.14 | NAFTA(95/99)=0.9 (UPLMed95)=1.2 | 0.50 | |
| | | 岩手 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | OECD(2)=0.866 | 0.50 | |
| | 21 | 茨城 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | Jpn (AV, Max)=0.7 | 0.50 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 群馬 | 0.18 | 0.17 | 0.18 | Max=1.09 Min=0.24 | 0.50 | |
| | | 千葉 | 0.36 | 0.35 | 0.36 | Ave=0.55 SD=0.27 | 0.50 | |
| | | 山梨 | 0.23 | 0.22 | 0.22 | RSD=49% | 0.50 | |
| | | 石川 | 0.10 | 0.09 | 0.10 | EU1(N)=0.55 EU2=0.60 | 0.50 | |
| 農薬 4 | H | 高知 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | Max=0.72 Min=0.23 | 0.70 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 宮崎 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | Ave=0.40 SD=0.18 | 0.70 | |
| | | 青森 | 0.45 | 0.43 | 0.44 | RSD=46% | 0.70 | |
| | | 岩手 | 0.39 | 0.37 | 0.38 | EU1(N)=0.72 EU2=1.3 | 0.70 | |
| | | 茨城 | 0.57 | 0.56 | 0.56 | NAFTA(95/99)=1.7 (UPLMed95)=2.5 | 0.70 | |
| | 21 | 群馬 | 0.24 | 0.24 | 0.24 | RSD=46% | 0.70 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 千葉 | 0.35 | 0.34 | 0.34 | EU1(N)=0.72 EU2=1.3 | 0.70 | |
| | | 山梨 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | NAFTA(95/99)=1.7 (UPLMed95)=2.5 | 0.70 | |
| | | 高知 | 0.62 | 0.60 | 0.61 | RSD=46% | 0.70 | |
| | | 宮崎 | 1.11 | 1.07 | 1.09 | EU1(N)=0.72 EU2=1.3 | 0.70 | |
| 農薬 5 | H | 岩手 | 0.32 | 0.30 | 0.31 | Max=0.72 Min=0.23 | 0.70 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 茨城 | 0.32 | 0.29 | 0.30 | Ave=0.40 SD=0.18 | 0.70 | |
| | | 群馬 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | RSD=46% | 0.70 | |
| | | 千葉 | 0.66 | 0.65 | 0.66 | EU1(N)=0.72 EU2=1.3 | 0.70 | |
| | | 山梨 | 0.29 | 0.27 | 0.28 | NAFTA(95/99)=1.7 (UPLMed95)=2.5 | 0.70 | |
| | 22 | 石川 | 0.32 | 0.30 | 0.31 | RSD=46% | 0.70 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 高知 | 0.42 | 0.39 | 0.40 | EU1(N)=0.72 EU2=1.3 | 0.70 | |
| | | 宮崎 | 0.72 | 0.72 | 0.72 | NAFTA(95/99)=1.7 (UPLMed95)=2.5 | 0.70 | |
| | | 青森 | 0.45 | 0.43 | 0.44 | RSD=46% | 0.70 | |
| | | 岩手 | 0.39 | 0.37 | 0.38 | EU1(N)=0.72 EU2=1.3 | 0.70 | |

Jarque Bera, Jarque Bera 統計量 SF-test: Shapiro Francia の検定。
EU1(N) の数値は、左から正規分布 95%、パーセンタイル値、及び同 99%、パーセンタイル値。
EU 方式では、下線付値を丸め前の MRL に採用。これを丸め、更に基準値等級に当てはめ、..
イタリック体の値を最終的に MRL にする。
NAFTA 方式では、分布の型と試験例数に対応した 3 種算定法の 1 種を適用する。下線付き値を MRL とする。
OECD(3): 3CF・平均値が該当した (CF=1)。これを基準値等級に当てはめ、下線付き値を MRL にする。
Jpn: 日本での標準的な MRL 薬の範囲 (平均値と最高値に基づく)。

表 8 ほうれんそう中の残留量

| 農薬 年次 | 調製 場所 | 残留濃度(mg/kg) | | 統計値 (年次別試料) | 統計値、推定MRL (H21+H22試料) | 算定 MRL | | |
|----------|----------|-------------|------|----------------|--------------------------|-----------|---|---|
| | | ① | ② | | | | 平均 | |
| 農薬 1 | H | 福島 | 5.37 | 5.36 | 5.36 | 12.20 | Max= 12.20 Min= 2.15 Ave= 6.77 Med= 5.77 SD= 2.90 RSD= 49% | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 茨城 | 12.2 | 12.2 | 12.2 | 2.15 | 2.15 | |
| | | 千葉 | 5.67 | 5.56 | 5.62 | 6.77 | 5.77 | |
| | 21 | 山梨 | 4.87 | 4.80 | 4.84 | 5.77 | 5.77 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 三重 | 4.80 | 4.79 | 4.80 | 2.90 | 2.90 | |
| | | 徳島 | 11.0 | 10.6 | 10.8 | 49% | 49% | |
| | 農薬 7 | 高知 | 10.9 | 10.3 | 10.6 | 10.0 | 10.0 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 宮崎 | 5.90 | 5.89 | 5.90 | 0.922 | 0.922 | |
| | | 福島 | 3.63 | 3.53 | 3.58 | | | |
| | | 茨城 | 5.87 | 5.82 | 5.84 | | | |
| H | 千葉 | 6.08 | 6.08 | 6.08 | | | EU1(N) EU2 NAFTA(95/99) (UPLMed95) (AV+3SD) OECD(3) Jpn.(AV, Max) | |
| | 山梨 | 5.04 | 4.92 | 4.98 | 12 | 14 | | |
| | 長野 | 2.17 | 2.13 | 2.15 | 18 | 18 | | |
| | 奈良 | 9.04 | 8.89 | 8.96 | 35 | 35 | | |
| 22 | 高知 | 10.5 | 10.3 | 10.4 | 16 | 16 | EU1(N) EU2 NAFTA(95/99) (UPLMed95) (AV+3SD) OECD(3) Jpn.(AV, Max) | |
| | 宮崎 | 6.18 | 6.08 | 6.13 | 20.3 | 20.3 | | |
| | 福島 | 2.96 | 2.88 | 2.92 | 15 | 15 | | |
| | 茨城 | 5.00 | 5.00 | 5.00 | 5.65 | 5.65 | | |
| 農薬 6 | H | 千葉 | 3.38 | 3.28 | 3.33 | 3.23 | 3.23 | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 山梨 | 3.79 | 3.78 | 3.78 | 3.27 | 3.27 | |
| | | 三重 | 2.80 | 2.79 | 2.80 | 1.33 | 1.33 | |
| | 21 | 徳島 | 5.68 | 5.62 | 5.65 | 41% | 41% | ⇒ 非正規 ⇒ 非正規 |
| | | 高知 | 2.35 | 2.34 | 2.34 | 8.9 | 8.9 | |
| | | 宮崎 | 2.15 | 2.12 | 2.14 | 0.922 | 0.922 | |
| | 農薬 4 | 福島 | 4.37 | 4.17 | 4.27 | | | EU1(N) EU2 NAFTA(95/99) (UPLMed95) (AV+3SD) OECD(3) Jpn.(AV, Max) |
| | | 茨城 | 4.30 | 4.30 | 4.30 | 6 | 7 | |
| | | 千葉 | 3.32 | 3.07 | 3.20 | 9 | 9 | |
| | | 山梨 | 3.95 | 3.76 | 3.86 | 10 | 10 | |
| H | 山梨 | 1.21 | 1.13 | 1.17 | 19 | 19 | EU1(N) EU2 NAFTA(95/99) (UPLMed95) (AV+3SD) OECD(3) Jpn.(AV, Max) | |
| | 長野 | 4.41 | 4.01 | 4.21 | 8.0 | 8.0 | | |
| | 奈良 | 1.07 | 1.03 | 1.05 | 9.68 | 9.68 | | |
| | 高知 | 1.65 | 1.61 | 1.63 | 10 | 10 | | |
| 22 | 宮崎 | 1.65 | 1.61 | 1.63 | | | EU1(N) EU2 NAFTA(95/99) (UPLMed95) (AV+3SD) OECD(3) Jpn.(AV, Max) | |
| | 福島 | 4.30 | 4.17 | 4.27 | 6 | 7 | | |
| | 茨城 | 4.30 | 4.30 | 4.30 | 9 | 9 | | |
| | 千葉 | 3.32 | 3.07 | 3.20 | 10 | 10 | | |

Jarque Bera: Jarque Bera統計量 SF-test: Shapiro-Franciaの検定

EU1(N)の数値は、左から正規分布95%パーセンタイル値、及び同99%パーセンタイル値。

EU方式では、下線付値を丸め前のMRLに採用。これを丸め、更に基準値等級に当てはめ、イタリック体の値を最終的にMRLにする。

NAFTA方式では、分布の型と試験例数に応じ、3種算定法の1種を適用する。下線付き値をMRLとする。

OECD(3): 3CF・平均値が該当した。CF=1。同値を基準値等級に当てはめ、下線付値をMRLとする。

Jpn: 日本での標準的なMRL薬の範囲(平均値と最高値に基づく)。

表9 国際機関及び各国等の基準値等

| OECD ¹²⁾ | Codex ⁷⁾ | 日本 | EU ¹⁾ | NAFTA ⁴⁾ |
|---------------------|---------------------|------|------------------|----------------------------|
| 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| 0.015 | | | | |
| 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 0.03 | 0.03 | 0.03 | | 0.03 |
| 0.04 | | | | 0.04 |
| 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| 0.06 | | | | 0.06 |
| 0.07 | 0.07 | 0.07 | | 0.07 |
| 0.08 | | | | 0.08 |
| 0.09 | | | | 0.09 |
| 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.10 |
| 0.15 | | | | 0.15 |
| 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.20 |
| | | | | 0.25 |
| 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.30 |
| | | | | 0.35 |
| 0.4 | | | | 0.40 |
| | | | | 0.45 |
| 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.50 |
| 0.6 | | | | 0.60 |
| 0.7 | 0.7 | 0.7 | | 0.70 |
| 0.8 | | | | 0.80 |
| 0.9 | | | | 0.90 |
| 1 | 1 | 1 | 1 | 0.51~2.00 |
| 1.5 | | | | 0.1単位、有意数2桁 |
| 2 | 2 | 2 | 2 | 2.0、2.5 |
| 3 | 3 | 3 | 3 | 3.0、3.5 |
| 4 | 5 | | | 4.0、4.5 |
| 5 | 7 | 5 | 5 | 5.0 |
| 6 | | | | 6.0 |
| 7 | | 7 | | 7.0 |
| 8 | | | | 8.0 |
| 9 | | | | 9.0 |
| 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 15 | 15 | 15 | | 11,12,13,14,15,16,17,18,19 |
| 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| | | 25 | | 25 |
| 30 | 30 | 30 | | 30 |
| 40 | 40 | 40 | | 30.01~100.00 |
| 50 | 50 | 50 | 50 | 5.0単位で |
| | | | 100 | 有意数2桁 |

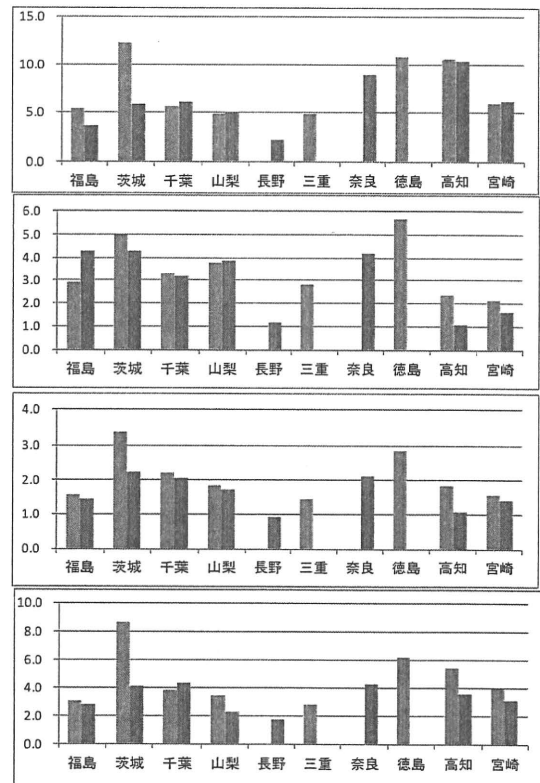
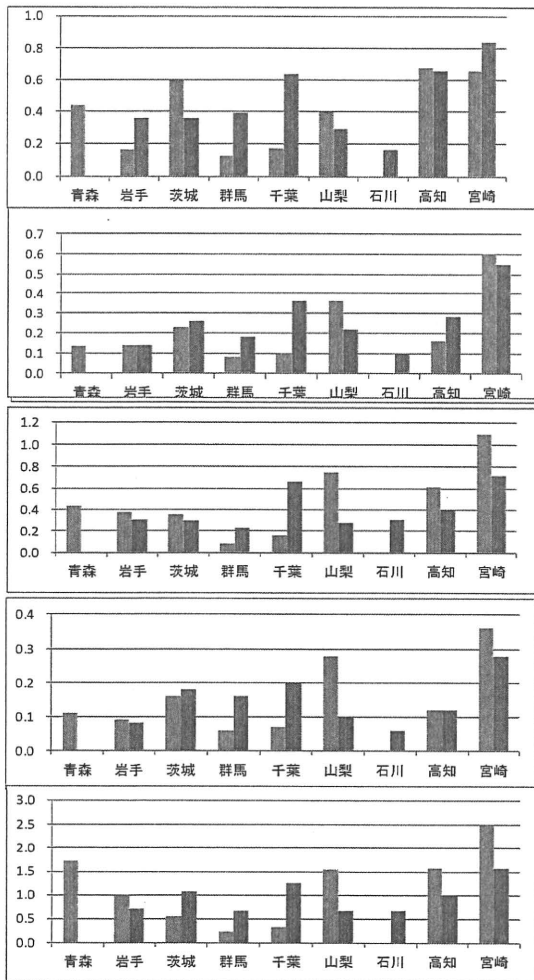


図6 年次による残留量差 (左 :

はくさい、右 : ほうれんそう)

上から農薬1、農薬2、農薬3、農薬4、農薬5

青 : 平成21年度試料、茶 : 平成22年度試料

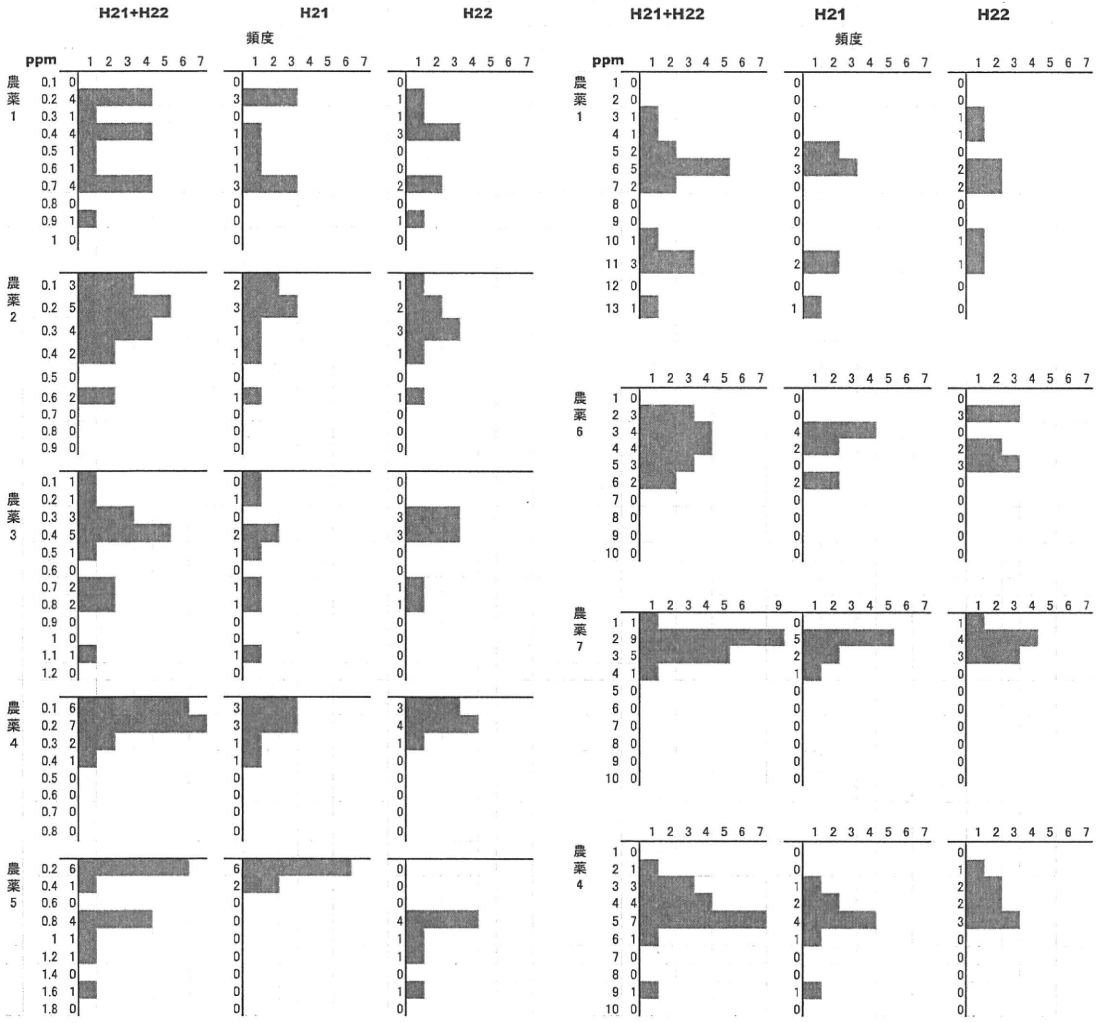


図7 残留濃度の分布 (左:はくさい、右:ほうれんそう)

分担研究 3

今年度は、農薬標準溶液に水を加えた状態（以下、湿式条件下と称す）での加熱処理における農薬の分解ならびに生成する分解物の捕捉を試み、併せて、乾式条件下での加熱分解実験結果との比較を行った。昨年と同様、放射性同位元素標識体を用いずに、より簡易に生成物を検索する手法を試みた。検討対象農薬として、昨年度の乾式条件下の加熱試験で、加熱により比較的大きく減少の見られたマラチオンを用いた。湿式条件下での加熱実験系は OECD の化学物質テストガイドライン (OECD Guideline : Test No.507) に示された分解生成物検索に関する指針を参考にした。食品の種々加工操作下の典型的な条件を画一化して、同指針が推奨している代表的な 3 つの加水分解条件で実施した (表 3-1)。

3-1. 加熱による液性の変化

各加熱条件下で処理した後の pH は、いずれの処理条件下においても加熱前とほぼ同じであった (表 8)。従って、加熱時における pH は、処理時間内を通して維持されており、今回の試験結果から、当該 pH における加熱処理の影響を考察できることが確認された (表 10)。

表 10 試験溶液の反応前後の pH

| 加熱条件 | pH | |
|---------|-----|-----|
| | 処理前 | 処理後 |
| 90℃20分 | 4.0 | 4.0 |
| 100℃60分 | 5.0 | 5.0 |
| 120℃20分 | 6.0 | 6.2 |

3-2.

マラチオンの減衰

加熱試験を各条件下でそれぞれ 3 回ずつ繰り返し、得られた MS クロマトグラム (TIC) から、マラチオン濃度を算出した。湿式条件下、いずれの加熱処理においても、マラチオンの減衰が認められた。減衰の程度は、120℃20 分 (pH6) 及び 100℃60 分 (pH5) で 4 割程度であり、90℃20 分 (pH4) では 1 割未満であり (表 11)、pH の影響より温度及び時間の影響が大きく現れる傾向が見られた。

表 11 加熱処理によるマラチオンの減衰 (処理前マラチオン量を 100 とした場合)

| 加熱条件 | 残存率 |
|-------------|-------|
| 90℃20分、pH4 | 0.947 |
| 100℃60分、pH5 | 0.619 |
| 120℃20分、pH6 | 0.582 |

3-3. GC/MS による加熱分解生成物の検索

標準溶液と加熱処理後の試験溶液から得られた MS クロマトグラム (TIC) を比較し、新たに出現若しくは面積が大きく増加したピークを検索した。

その結果、保持時間 6.1 分付近のピークが捕捉された。この物質の MS スペクトル (図 8) は、m/z 127 にベースピーク、m/z 99 に主フラグメントピークが認められ、マラチオンのチオリン酸エステル部位が加水分解したものと推察された。NIST ライブラリーにより検索したところ、その他のフラグメントピークも含めてフマル酸ジエチル (C₈H₁₂O₄) とよく類似したパターンであることが判明した。フマル酸ジエチル標準品のスペクトルを測定し、両者を比較したところ、保持時間及び MS スペクトルが完全に一致した。以上から、この物質はマラチオンの加水分解生成物のひとつであるフマル酸ジエチルと同定した。

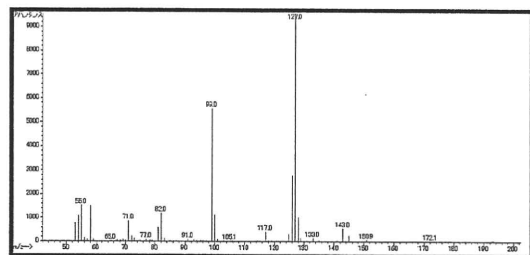
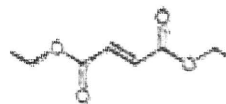


図 8 保持時間 6.1 分のピークのマススペクトル



本物質の生成量は、下表のように、マラチオンの減衰状況に類似して、pH の影響は比較的小さく、温度上昇、時間経過とともに増大する傾向が窺われた。

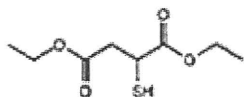
表 12 フマル酸ジエチルの生成率(90°C 20分、pH4 を 1.00 とした場合)

| 加熱条件 | 生成率 |
|--------------|------|
| 90°C20分、pH4 | 1.00 |
| 100°C60分、pH5 | 1.22 |
| 120°C20分、pH6 | 1.11 |

3-4. LC/TOF-MS による加熱分解生成物の検索

今年度は、水溶性の高い分解生成物を捕捉するため、新たに LC/TOF-MS を導入し、処理後の溶液を測定して、分解生成物を検索した。3-3 と同様に、標準溶液と加熱処理後の試験溶液から得た MS クロマトグラム (TIC) を比較し、新たに出現若しくは面積が大きく増加したピークを検索した。

反応液試料の LC/TOF-MS において、保持時間 2.9 分付近にマラチオン分解物と疑われるピークが出現した。当該ピークから得られた MS スペクトル(図 9)について、TOF-MS による構造解析を試みた。リファレンスマスを指標とした高分解モードで測定しところ、親イオンのプロトン付加イオン m/z 207.0680 が得られた。計算値 207.0691 ($C_8H_{15}O_4S$ 、 $M+H^+$) から分子式は $C_8H_{14}O_4S$ が導かれた。これを満たす化合物を検索したところ、メルカプトこはく酸ジエチルが高い確率で一致し、本物質をメルカプトこはく酸ジエチルと推定した。



本物質は、微量であったこと、安定したピーク形状が得られなかったこと、標準品が入手できなかったことから、確実な同定には至らなかった。また、標準品がなく定量ができなかったため、加熱条件の違いによる生成量比較は行っていない。

以上のように、今年度実施した湿式条件下の加熱分解実験では、水の存在に起因すると思われる加水分解物のエステル体であるフマル酸ジエチル及びメルカプトこはく

酸ジエチル (ジエチルメルカプトこはく酸) が得られた。一方、平成 21 年度に実施した乾式条件下の加熱分解実験では、熱に起因するメチル基転移を伴う分解生成物である O、S、S-トリメチルリン酸ジチオエートが捕捉されている。

水の存在の有無により生成物が異なる可能性が示され、代表的なモデル条件の要件に留意する必要があると考えられた。食品の種類は多く、その調理方法もさまざまである。加熱分解実験に当たっては、条件によって生成物が異なることから、調理加工時の状況に近づけることが肝要であることを示唆する結果であった。なお、マラチオンの分解については、これまでも環境中の分解 1~2) あるいは食品中の酵素による分解 3) について報告がある (図 10)。いずれにおいても O、S、S-トリメチルリン酸ジチオエートは示されておらず、また、今回新たに得られた化合物は、これらで報告されている分解物に含まれているものの、チオコハク酸、ホスホロリン酸 O、O-ジメチル及びマラオキソンなどは今回の加熱条件では検出できず、これら分解物群を網羅するものではなかった。すなわち、環境中あるいは異なる反応条件下で生成する化合物がそのまま今回の加熱調理を前提とした条件下で見出されているわけではなく、加熱分解条件によって生成物のパターンは異なることが推察された。このことは、今年度採用した本実験系が、調理加工による食品中農薬の減衰、分解状況をより精確に推察するための方法となり得ることを示している。

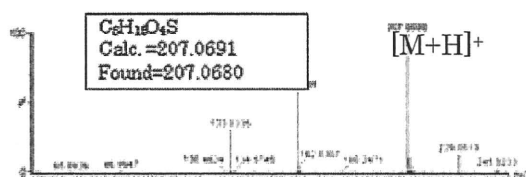


図 9 保持時間 2.8 分のピークのマスペクトル

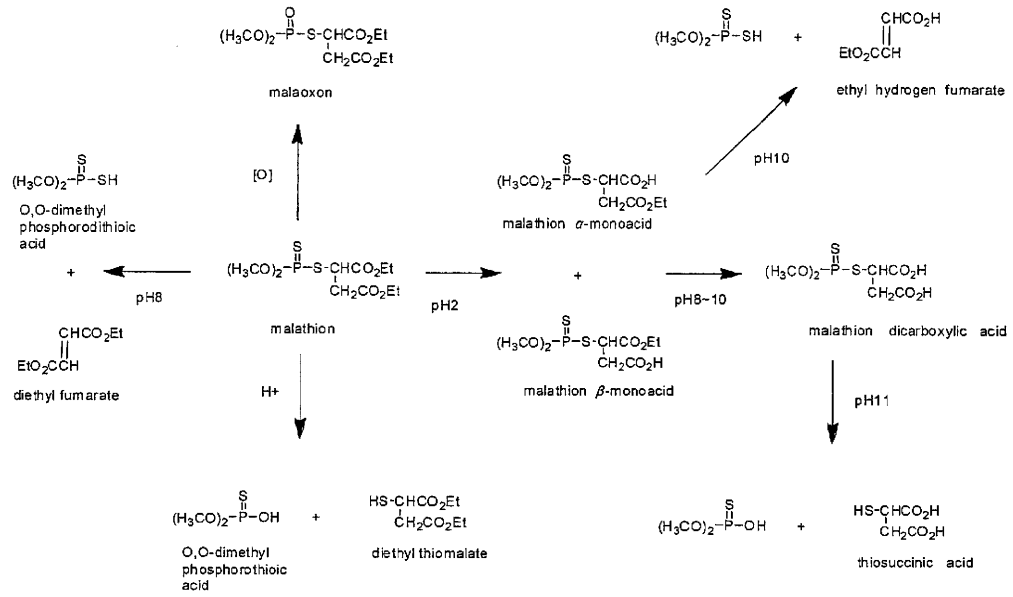


図 10 マラチオンの既知分解・代謝経路

D. 結論

1) 基準値適用部位・分析部位の国内と国際機関との違いが整理され、分類された。核果については国内基準による残留値を、国際標準に従った種子を含む果実全体の残留値に変更した際の差は僅か(5-10%)である。仁果類については、へた落ちと芯の除去の影響は、試験地間(または生育状況)の差が大きいが、国内慣行による残留値の0.8から2倍程度が全果実を分析した際の分析値になると示唆される。根菜類の葉と根の接合部の扱いをかぶで検討し、茎葉散布薬剤では分析部位の取扱いが残留値に大きな影響を与える可能性は低いことが確認された。

2) 計7種農薬のはくさいとほうれんそうにおける残留性試験を各16例実施し、そのデータを用いて、EU、NAFTAおよびOECDで採用または提案されている統計手法で算定される残留基準値案と国内手法による結果が比較検討された。残留値の分布を少数例のデータから確定することは難しく、分布に依存しないOECDの手法は望ましいものと示唆された。

3) 食品の加工に伴って生成される分解物データが集積されたほか、OECDのガイドラインを基に、分解物を把握するモデル実験系を構築し、マラチオンを用いて同モデル実験系の有効性が検討された。2種の分解物が同定または推定され、同実験系は調理加工による食品中農薬の減衰、分解状況を

より精確に推察するための方法となり得ると考えられた。

E. 健康危険情報

なし

F. 研究発表

なし

G. 知的財産権の出願・登録状況

(予定も含む)

特許取得

なし

実用新案登録

なし

その他

なし

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 22 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
1. 残留基準適用部位・分析部位の比較研究

研究分担者 飯島和昭
(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 22 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:

1. 残留基準適用部位・分析部位の比較研究

研究分担者 飯島和昭 財団法人残留農薬研究所

研究要旨

各種農産品の残留基準値の分析部位を、国際標準に調和させるために必要な基礎的知見を得ることを目的として、① 未成熟とうもろこしの分析部位の取扱いに関する既存データの解析、② りんごの分析部位の相異が残留値に与える影響に関する作物残留性の再調査、③ かぶの根部及び葉部の分析部位の取扱いの影響に関する作物残留調査を行った。その結果、① 未成熟とうもろこしの分析部位の取扱いに関しては、輸出入率、処理率、作残試験及び運命試験などの既存データから十分な知見を入手できなかった。② りんごにおける作物残留性調査では、本年度も圃場間での変動(全果実での残留値/可食部での残留値)が1.00~1.67と大きいことが確認された。③ かぶの根部、葉部及びその結合部の部位別残留調査では、葉部の残留農薬レベルの影響が大きいことが確認され、茎葉散布薬剤においては分析部位の取扱いが残留値に大きな影響を与える可能性は低いことを確認した。次年度は、①については未成熟とうもろこしの残留調査を、②については西洋なしの残留調査を行う他、処理率や輸入率などの要因を含めた暴露量評価を精密化する評価法についての海外情報を収集し、その適用性について検討する。

研究協力者: 藤田真弘, 矢島智成

残留農薬研究所化学部残留第1研究室

A. 研究目的

農産品中の残留農薬基準については、FAO(国連食糧農業機関)、WHO(世界保健機関)及びOECD(経済協力開発機構)などの国際機関を中心に、各国間の調和を図ってきている^{1,2)}。そのような状況下で、我が国における食品中の残留農薬のリスク評価では、残留基準の適用部位や検査部位(以降は分析部位の総称で記載)、食品分類^{3,4)}が諸外国と異なる農産品もあることから、国際的なリスク管理上の整合性に欠ける可能性がある。具体的には、各国の残留

農薬データの相互活用に問題を生ずる可能性や、異なる分析部位の残留農薬検査により国際貿易上の問題を生ずる懸念が想定される。

そこで、本研究は国際的に流通する農産品の残留基準値の分析部位を、国際的な標準に対応させるために必要な基礎的知見を得ることを目的とする。具体的には、① 国際的なガイドラインや背景情報(処理率、輸出入率他)の収集・整理、② 既存データの解析、又は作物残留調査による実験データを得ることにより、我が国の試験法(以降は国内慣行と記載)^{3,4)}を国際標準に調和させた場合の影響を推定する。

B. 研究方法

1. 検討概要

前年度の本研究では、核果類（もも他）の既存データを基にした調査ならびに仁果類における作物残留調査で分析部位の相違が残留値に与える影響評価を試みた。本年度は、① とうもろこしの既存データを基にした調査、② 仁果類における作物残留調査で分析部位の相違が残留値に与える影響の再評価、及び③ 根菜類（かぶ）において根と葉とその境界部分の作物残留調査を行い、国内慣行及び国際標準での分析部位を適用した場合の残留値への影響を比較した。

2. 未成熟とうもろこしの既存データ調査

既存の未成熟とうもろこし (Corn, sweet) の作物残留性データを収集し、外皮、ひげ及び芯（穂軸）を除いた種子を分析部位とする国内慣行^{3, 4)}と、外皮のみを除いて分析部位とする国際標準^{1, 2)}とした場合の相異に関する知見を収集した。又、とうもろこしの輸出入率、流通形態及び未成熟とうもろこしの残留調査事例などの関連情報を調査した。

3. 仁果類における作物残留性調査

りんごで平成 21 年度に実施した調査同様、国内慣行（花落ち及び芯を除く）と国際標準（柄を除いた全果実）の両者に従い作物残留性調査を行い、得られた残留値を比較した。

3.1. 供試農薬

平成 21 年度と同様の市販の 5 種薬剤（ナリア水和剤、アドマイヤー顆粒水和剤、サンリット水和剤、カスケード乳剤、フェニックス顆粒水和剤）を新規購入し、国内慣行に従い散布した（資料 1 参照）。

3.2. 圃場試験

試料調製は、社団法人日本植物防疫協会に委託し、山梨県及び長野県の 2 圃場で調製した（資料 1 参照）。

3.3. 試薬

検討対象とした 6 種農薬（イミダクロプリド、シメコナゾール、ピラクロストロビン、フルフェノクスロン、フルベンジアミド及びボスカリド）の標準品は市販の高純度品（99.0%以上）を新規購入して使用した。その他の一般試薬及び有機溶媒は、前年度と同等品を使用した。

3.4. 装置

ミキサーは、ラッセルホプス 3901JP（ソルトン・ヨーロッパ製）を使用し、その他の装置は、前年度と同等品を使用した。

3.5. 試料調製

前年度と同じ。

3.6. 標準溶液の調製

前年度と同じ。

3.7. 分析操作

分析操作全体の概要を図 1 に示す。なお、分析操作は、LC-MS/MS への試料注入量を 10 μ L に変更した以外は、前年度と同様に実施した（表 3 参照）

4. 根菜類における作物残留性調査

かぶでの作物残留性調査を行い、葉部、根部及びその間の接合部における残留農薬の分布実態を調査した。

4.1. 供試農薬

市販の 6 種薬剤（コテツフロアブル、アミスター20フロアブル、ランマンフロアブル、スタークル顆粒水和剤、モスピラン水溶剤、ハチハチ乳剤）を購入し、国内慣行に従い散布した（資料 2 参照）。

4.2. 圃場試験

試料調製は社団法人日本植物防疫協会

に委託し、茨城県及び宮崎県の2圃場で調製した(資料2参照)。

4.3. 試薬

検討対象とした6種農薬成分(アセタミプリド, アゾキシストロビン, クロルフェナピル, シアゾファミド, ジノテフラン及びトルフェンピラド)の各標準品は市販の高純度品(99.3%以上)を購入して使用した。

一般試薬及び有機溶媒は特級品, 残留農薬試験用又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。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。

4.4. 装置

電子天秤:AG245型, PG4002-S型他(メトラー・トレド製)。ミキサー:ラッセルホブス 3901JP (ソルトン・ヨーロッパ製)。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)。

4.5. 試料調製

試料は, 葉部と根部の境目より, それぞれ約 1~1.5 cm で切り, 葉部, 接合部及び根部に分別した。各々を全量又は縦に4分割以上したものから対角の2つを取り合わせ, それぞれその一部を無作為に取り, 密閉容器に入れて凍結保存(-20℃)した。分析直前にミキサーで磨砕均一化した。

4.6. 標準溶液の調製

各標準品 10 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, アセトニトリルに溶解して定容とし, 200 mg/L の各標準原液を調製した。これらの標準原液の一定量を合わせ, アセトニトリルで希釈して各農薬 10 mg/L 濃度の混合標準溶液を調製した。

4.7. 分析操作

分析操作の詳細を以降に記す。又, 分析操作全体の概要を図 2 に示す。

4.7.1. 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を加えて 200 mL 定容とし, その 1 mL (試料 0.1 g 相当量) を分取した。

4.7.2. グラファイトカーボンミニカラム精製

グラファイトカーボンミニカラムにアセトニトリル及び水を順次 5 mL ずつ流下し前処理した。抽出液に水 10 mL を加え混合した後, 前処理済の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, 1 分間吸引乾燥した。アセトニトリル 5 mL 及びアセトニトリル/トルエン(75:25, v/v)混液 10 mL を順次流下し, 溶出液を合わせ取り, 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。

4.7.3. 定量

残留物を適量の水/アセトニトリル

(50:50, v/v)混液で溶解し、シリンジフィルターを用いてろ過後、次項で示す操作条件の LC-MS/MS 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。

4.7.4. LC-MS/MS の操作条件 (アセタミプリド, アゾキシストロビン, シアゾファミド, ジノテフラン及びトルフェンピラド測定時)

4.7.4.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム: ZORBAX Eclipse Plus C18 1.8 μm (2.1 mm i.d. \times 100 mm, Agilent 製)。移動相: アセトニトリル/5 mM 酢酸アンモニウム [5:95(2 min)-2 min-60:40-3 min-90:10, v/v]。流速: 0.4 mL/min。カラム温度: 40°C。注入量: 3 μL 。

4.7.4.2. 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: 300°C, 乾燥ガス流量: 5 L/min, ネブライザー圧力: 35 psi, シースガス温度: 400°C, シースガス流量: 10 L/min, イオン導入電圧: 2500 V, コリジョンガス: 窒素, イオン検出法: MRM 法 (各農薬成分のモニタリングイオン, フラグメンタ電圧及びコリジョン電圧は表 4 を参照)

4.7.5. LC-MS/MS の操作条件 (クロルフェナピル測定時)

4.7.5.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム: ZORBAX Eclipse Plus C18 1.8 μm (2.1 mm i.d. \times 100 mm, Agilent 製)。移動相: アセトニトリル/5 mM 酢酸アンモニウム [50:50(1 min)-3 min-80:20, v/v]。流速: 0.4 mL/min。カラム温度: 40°C。注入量: 10 μL 。

4.7.5.2. 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: 200°C, 乾燥ガス流量: 8 L/min, ネブライザー圧力: 45 psi, シースガス温度: 400°C, シースガス流量: 12 L/min, イオン導入電圧: 2000 V, 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, フラグメンタ電圧及びコリジョン電圧は表 4 を参照)

4.7.6. 検量線の作成

混合標準溶液を、水/アセトニトリル (50:50, v/v)混液で希釈して各分析成分濃度が 0.0001, 0.0002, 0.0008, 0.002 及び 0.004 mg/L の検量線用の混合標準溶液を調製した。その混合標準溶液を LC-MS/MS に注入して各農薬の重量を横軸に、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。

4.7.7. 保存安定性の確認

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 1 mL を添加して -20°C に保存した。全試料の分析終了後、実試料と同様に分析して残存率を求めた。

C. 研究結果

1. とうもろこしの既存データ調査

1.1. 輸出入率及び流通形態について

穀物とうもろこしの 2008 年度の輸入実績は約 1630 万トン⁶⁾で、同年度の未成熟とうもろこし (スイートコーン) の国内生産量は 26.6 万トン⁷⁾であり、国内で消費されるとうもろこしの殆ど (約 98%) は輸入品であった。日本スターチ工業会の調査資料によれば⁸⁾、国内で消費される穀物とうもろこしの約 72% が飼料用に、約 21% (約

340 万トン) がコーンインダストリー (コーンスターチ用) に使用され, その他約 7% がコーングリッツなどに加工されエチルアルコールや蒸留酒などの醗酵原料, コーンフレーク用や菓子用などに使用されていた。

1.2. 残留調査事例

未成熟とうもろこしでの農薬残留調査事例^{9, 10)}における処理条件及び分析結果等の情報を表 1 に示す。農薬残留調査の総数は 29 例であり, 農薬数としては 16 種であった。その内, 残留農薬が一部でも検出された事例は, アセフェート, エトフェンプロックス, テブコナゾール及びフルベンジアミドでの 4 例であり, その程度は比較的低濃度であった。そして, 未成熟とうもろこしにおける残留農薬分析結果の殆どは, 定量限界未満であった。

1.3. 子実と穂軸における残留分布

とうもろこしの子実と穂軸 (芯) における放射能分布に関する記載があった代謝運命試験⁹⁾における 9 農薬に関する情報を表 2 に整理した。その結果は, 子実の残留濃度の方が高い事例が [thi-3-¹⁴C]ジメテナミド及び¹⁴C-ベンダイオカルブの 2 例で, 子実と穂軸の残留値がほぼ同等な事例が¹⁴C-エトプロホス, ¹⁴C-シロマジン, ニトラピリン及び¹⁴C-メトラクロールの 4 例であり, 穂軸の残留濃度の方が高い事例が [met-¹⁴C]イミダクロプリド, ¹⁴C-グルホシネート及び¹⁴C-メソトリオンの 3 例であった。なお, これらの残留分布の比較は, 代謝物を含む総放射能残留濃度での評価結果であり, 又, 子実については乾燥状態か生鮮状態か否の確認は困難な事例も含まれる。

2. 仁果類の作物残留性調査結果

2.1. 分析法の妥当性確認

分析法の妥当性確認結果を表 3 に示す。6 種農薬を可食部 (果肉及び果皮), 非可食部 (花落ち及び芯) 及び全果実の 3 種部位別試料に 0.01~1 mg/kg 濃度添加して算出した平均回収率 (n=3) は 77~114% の範囲で, それらの標準偏差パーセントは 10.7%以下と良好であった。又, 無処理区の実験結果は長野試料でピラクロストロビンが 0.02 mg/kg, フルベンジアミドが 0.01 mg/kg, ボスカリドが 0.03~0.04 mg/kg 検出され, 山梨試料の全農薬及び長野試料のイミダクロプリド, シメコナゾール, フルフェノクスロンは定量限界未満 (< 0.01 mg/kg) であった。なお, 回収率算出時は, 検出された農薬は分析値を差し引いて算出した。又, クロマトグラム上に分析を妨害する夾雑ピークは認められなかった。

2.2. 処理区試料における残留値

処理区試料の平均残留値 (n=2) を表 6 に示す。イミダクロプリドの残留値は, 山梨, 長野試料の可食部 (果肉及び果皮) で, それぞれ 0.10, 0.07 mg/kg, 非可食部 (国内慣行の除去部: 花落ち及び芯) で 0.18, 0.12 mg/kg, 全果実で 0.11, 0.08 mg/kg であった。シメコナゾールの残留値は, 可食部で 0.16, 0.03 mg/kg, 非可食部で 0.38, 0.16 mg/kg, 全果実で 0.17, 0.05 mg/kg であった。ピラクロストロビンの残留値は, 可食部で 0.20, 0.10 mg/kg, 非可食部で 0.34, 0.32 mg/kg, 全果実で 0.23, 0.14 mg/kg であった。フルフェノクスロンの残留値は, 可食部で 0.23, 0.06 mg/kg, 非可食部で 0.38, 0.16 mg/kg, 全果実で 0.26, 0.08 mg/kg であった。フルベンジアミドの残留値は, 可食部で 0.24, 0.28 mg/kg, 非可食部で 0.35, 0.32 mg/kg, 全果実で 0.28,

0.28 mg/kg であった。ボスカリドの残留値は、可食部で 0.37, 0.28 mg/kg, 非可食部で 0.77, 0.55 mg/kg, 全果実で 0.42, 0.32 mg/kg であった。

2.3. 保存安定性の確認

各試料における保存安定性の確認結果を表 5 に示す。保存期間は山梨試料で 99 日間、長野試料で 153 日間であった。保存安定性試料での平均残存率 (n=2) はイミダクロプリド 88~96%, シメコナゾール 86~101%, ピラクロストロビン 85~90%, フルフェノクスロン 77~94%, フルベンジアミド 88~94%, ボスカリド 85~97% の範囲であり、いずれの農薬においても保存期間中の安定性に問題は認められなかった。

3. 根菜類の作物残留性調査結果

3.1. 分析法の妥当性確認

分析法の妥当性確認の結果を表 5 に示す。6 種農薬を葉部、接合部及び根部の 3 種部位別試料に 0.01~10 mg/kg 濃度添加して算出した平均回収率 (n=3) は 81~106% の範囲で、それらの標準偏差パーセント (RSD) も 8.9% 以下と良好であった。又、すべての無処理区試料の分析結果は定量限界未満 (<0.01 mg/kg) であり、それらのクロマトグラム上に分析を妨害する夾雑ピークは認められなかった。

3.2. 処理区試料における残留値

処理区試料の平均残留値 (n=2) を表 8 に示す。茨城及び宮崎試料のアセタミプリドの残留値は、それぞれ葉部で 0.78, 0.94 mg/kg, 接合部で 0.02, 0.01 mg/kg, 根部で 0.01 mg/kg, <0.01 mg/kg であった。アゾキシストロビンの残留値は、葉部で 5.88, 5.86 mg/kg, 接合部で 1.29, 0.34 mg/kg, 根部で 0.02 mg/kg, 定量限界未満であった。

クロルフェナピルの残留値は、葉部で 4.99, 3.84 mg/kg, 接合部で 1.04, 0.22 mg/kg, 根部で 0.02 mg/kg, 定量限界未満であった。シアゾファミドの残留値は、葉部で 4.26, 4.24 mg/kg, 接合部で 0.87, 0.34 mg/kg, 根部で 0.01 mg/kg, 定量限界未満であった。ジノテフランの残留値は、葉部で 2.70, 4.46 mg/kg, 接合部で 0.74, 0.40 mg/kg, 根部で 0.07, 0.02 mg/kg であった。トルフェンピラドの残留値は、葉部で 5.36, 6.54 mg/kg, 接合部で 1.57, 0.58 mg/kg, 根部で 0.06 mg/kg, 定量限界未満であった。

3.3. 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 7 に示す。保存期間は茨城試料で 131 日間、宮崎試料で 135 日間であった。保存安定性試料での平均残存率 (n=2) はアセタミプリド 83~90%, アゾキシストロビン 87~94%, クロルフェナピル 86~92%, シアゾファミド 92~97%, ジノテフラン 94~99%, トルフェンピラド 80~85% であり、いずれの農薬においても保存期間中の安定性に問題は認められなかった。

D. 考察

1. とうもろこしの分析部位の取扱い

未成熟とうもろこし試料を分析する際の分析部位は、日本国内においては芯を除くのに対し、国際標準では芯を含める点が相異しており、残留データ及び基準値の国際調和の観点からは統一することが望ましいと考えられる。一方で、日本のとうもろこし消費量の殆どは飼料用又は食品工業用原料としての輸入品であり、芯を含む状態での未成熟とうもろこしの輸入品は缶詰など芯を含まない状態のみに限定され、芯を含

む状態で流通する食用未成熟とうもろこしの多くは国産品であると推察される。そして、残留農薬の既存調査事例から、未成熟とうもろこしにおける農薬の残留性は一般的に低いと考えられる。そのため、未成熟とうもろこしでの分析部位の不整合が直ちに社会的な問題を派生する危険性は少ないと推察された。しかしながら、各種農薬におけるとうもろこしでの運命性試験での調査事例では、一部の農薬では芯を含めた残留分析結果の方が高くなる可能性も否定できなかった。そこで、次年度においては実試料を栽培して、未成熟とうもろこしにおける子実と芯における残留分布に関する知見を得て、本件の影響を評価する。

2. 仁果類の作物残留性調査

分析部位を国際基準（全果実）及び国内慣行（花落ち及び芯を除く可食部）とした場合の各残留値の比率（全果実／可食部）を換算係数として表 6 に示す。換算係数の変動は 1.00～1.67（長野・フルベンジアミド～長野・シメコナゾール）であった。非可食部の残留値も前年度の山梨産りんごの様に明らかに可食部よりも高い傾向は認められなかった。

全果実での残留値を、全果実を分析部位として求めた場合（国際標準方式）と、可食部と非可食部に分別して求めた残留値から算出した場合の変動は、84～108%（長野・シメコナゾール～山梨・フルベンジアミド）の範囲で、概ね一致することが確認された。

昨年度実施の仁果類における 6 農薬の平均残留値の部位別分布を図 3 に示す。本年度調査の長野りんごにおいては、非可食部（除去部）の残留農薬量が多かった理由と

しては、中心部（果梗の基部～芯～花落）の空隙が目視により確認された。そのため、一部りんご試料の非可食部の農薬残留量が高くなる原因は、この中心部の空隙への散布剤の濃縮が要因と推察された。なお、昨年度のように成熟期に比較的高温な場合に、りんご中心部の空隙が生じやすいことが知られている。

3. 根菜類の作物残留性調査

残留値と試料重量から算出した部位別の残留量及び試料全体の残留量の比率（部位別／試料全体）を表 8 に示す。2 圃場間の 6 種農薬において、葉部には 93～98%（茨城・ジノテフラン～茨城・アセタミプリド、宮崎・アセタミプリド、アゾキシストロビン、クロルフェナピル）、接合部には 1%未満～4%（茨城・アセタミプリド、宮崎・アセタミプリド～茨城・ジノテフラン、トルフェンピラド）、根部には 1%未満～3%（茨城・アゾキシストロビン、シアゾファミド、宮崎・アゾキシストロビン、クロルフェナピル、シアゾファミド、トルフェンピラド～茨城・ジノテフラン）が分布していた。

かぶにおける部位別の 2 圃場の平均残留値を図 4 に示す。従前の予測としては、葉の基部（根と葉の結合部）への薬剤の濃縮等も想定された。しかしながら、今回の調査結果では、葉部と根部の残留レベルの差に伴う希釈効果により、結合部の残留レベルは全て葉部の残留レベルより低かった。従って、根菜類の葉と根の結合部の取り扱いが、残留分析結果に与える影響は少ないものと推察された。但し、今回の調査結果は茎葉散布剤であることから、土壌処理剤での残留値の影響は未知数であることや、

根部へ葉部の一部が混入した場合には一律基準を超える場合も想定されることから、その取扱いには十分留意する必要があるものと考えられる。

OECD テストガイドラインにおける根菜類の分析部位は「地上部を除いた農水産物全体。必要に応じて、残土及び堆積物を、根及び塊茎を冷たい流水中で、もしくは、穏やかに柔らかいブラシでのブラッシングで除去し、清浄なティッシュペーパーを軽く押し当てて水分を除く。にんじんについては、乾燥した地上部の最下部の葉柄部分を、包丁で慎重に切り離す。仮に、根の一部が冠状に切り離されたならば、その部分は根の分析試料に加える。」と記載されており、本調査結果から、この記載の妥当性が確認された。

E. 結論

① 未成熟とうもろこしの分析部位について、国内慣行による外皮、ひげ及び芯（穂軸）を除いた子実の残留値を、国際標準に従ったひげ及び芯を含む子実の残留値に変更した場合の差については、代謝運命性試験などの既存データからの情報では不明であったため、次年度に実態調査を行う予定である。② 仁果類の調査では、へた落ちと芯の除去の影響は、りんごについては試験場間の差が大きいことが、再調査においても確認された。なお、仁果類における分析部位の取り扱いについては、りんご及び日本なしとは形状の異なる仁果類である西洋なしについて残留実態調査を行う予定である。③ 根菜類の調査では、根部と葉部の結合部の取扱いの影響は、葉部と根部の残留農薬レベルの差が大きく影響することが

確認された。日本においてはかぶ及び大根の葉部も可食部として分別分析するため、根菜類の分析部位の記載は「葉部がばらばらにならない程度に、極わずかに根部が残る程度に葉部を分別する」とするのが妥当と考えられる。

平成 23 年度は、上述した残留性調査の他、本年度収集した処理率や輸出入率調査などの背景情報について整理し、各種農産品に対する分析部位が相異した場合の影響に関する知見を整理する予定である。

F. 参考文献

- 1) “Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed”: FAO Plant Production and Protection Paper 197, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2009).
- 2) “Draft new test guideline: crop field trial”: ENV/JM/TG(2009)28, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris (2009).
- 3) 分析部位（検体）：厚生労働省告示第 239 号（平成 4 年 10 月 27 日）
- 4) 分析部位（検体）及び試料の調製：環境省告示第 75 号（平成 8 年 10 月 29 日）
- 5) EC, 7029/VI/95. Commission of the European communities, Directorate General for Agriculture, VI B II-1. 7029/VI/95 rev. 5, 22/7/97. Appendix B: General recommendations for the design, preparation and realisation of residue trials.
- 6) 財務省貿易統計, <http://www.customs>.

go.jp/toukei/info/index.htm/2011年1月
17日閲覧

7) 農林水産統計, <http://www.e-stat.go.jp/SG1/estat/List.do?lid=000001063309/>
2011年1月17日閲覧

8) 日本スターチ工業会, <http://www.starch-touka.com/2011年1月17日閲覧>

9) 食品安全委員会, <http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/list?itemCategory=001/> 2011年1月19日閲覧

10) 独立行政法人農林水産消費安全技術センター, <http://www.acis.famic.go.jp/syrouku/index.htm/2011年1月19日閲覧>

G. 健康危険情報

なし

H. 研究発表

1. "Effect of Sample Preparation Procedures for Pesticide Residue Analysis of Apple and Japanese Pear", T. Yajima, M. Fujita, K. Iijima, K. Sato and Y. Kato: 12th Internatl. Cong. Pesticide Chem., Abstract #707, Melbourne, Australia, 2010.

2. "Effect of Sample Weights of Fresh and Seeds of Stone fruits for Pesticide Residues Estimation", K. Iijima, T. Yajima, K. Sato and Y. Kato: 47th Florida Pesticide Residue Workshop, St. Pete Beach, USA, 2010.

I. 知的財産権の出願・登録状況

なし

図表の一覧

- 表 1. とうもろこし子実における残留調査事例
- 表 2. とうもろこしの子実と穂軸における残留調査事例
- 表 3. 仁果類の作物残留性調査における分析対象農薬情報
- 表 4. 根菜類の作物残留性調査における分析対象農薬情報
- 表 5. 仁果類での添加回収率の算出及び安定性確認結果
- 表 6. 仁果類での残留分析結果
- 表 7. 根菜類での添加回収率の算出及び安定性確認結果
- 表 8. 根菜類での残留分析結果

- 図 1. 仁果類での残留分析工程の概要
- 図 2. 根菜類での残留分析工程の概要
- 図 3. 仁果類における 6 農薬の平均残留値の部位別分布
- 図 4. かぶにおける部位別の 2 圃場の平均残留値

- 資料 1. 仁果類の試料調製明細書
- 資料 2. 根菜類の試料調製明細書
- 資料 3. 各種農産品及び飼料における各種農産品の分析部位