

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

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 22 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

残留基準を設定する際に参照する最大残留量を、統計手法によって推定する手法を、国内の作物残留試験データを用いて検討する。昨年度と今年度で、はくさい（露地栽培）とほうれんそう（施設栽培）における計7種農薬の作物残留試験を、適用範囲内の最大残留条件（一部はそれに準ずる条件）で実施し、各16例の残留データを得た。同残留データを用い、EUおよびNAFTAで使用されている統計手法による最大残留量推定手法および、それらを踏まえて新たに開発されたOECDの手法、ならびに日本で現在使われている経験則による評価の結果を比較検討した。残留値の分布の対数正規性/正規性をヒストグラムのほか、Shapiro-Francia検定とJarque-Bera検定により検定したが、全9例のデータセットのうち、2例では両検定法の結果が一致しなかった。分布パターンを適切に判定するには、更なる例数のデータが必要と思われた。EU、NAFTA、OECDの手法の中では、EU方式が全例で、最も小さな基準値案を与え、OECD法はNAFTA法と同等の結果を与えた。これらと日本の経験則に基づく方法で算定した基準値案は、EUと同等、OECD法と同等かやや低めの結果となった。例数の少ないデータセットに対しては、分布パターンに依存しないOECD法は、望ましい手法と期待できると示唆された。

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、EU<sup>1)</sup>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<sup>2,4)</sup>で採用され、国際基準の設定の際に同手法が参照<sup>5,7)</sup>されるようになってきている。さらに、OECD<sup>6)</sup>でもMRLカルキュレーター<sup>8)</sup>の検討がされており、JMPP<sup>9)</sup>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<sup>47)</sup>とし、平成 21 年度と 22 年度の 2 年に分けて、2 作物について収集した。また、OECD の MRL カルキュレーターは予定より遅れたが本年度末に公表された<sup>11)</sup>ことから、本年は、この OECD の MRL カルキュレーターの検討も実施した。

また、当分担研究の中で今年度から実施する国際機関における食品分類の調査については、公開資料の収集を行う。

## B. 研究方法

### 1. 調査農薬

表 1 に示す前年度と同じ計 7 種の農薬を使用した。これらは後記する当研究の被験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. 分析対象試料

前年度と同じく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使用した。これらの被験作物は、調査開始時点の制約から、果実以外で、秋～冬に収穫期を迎える農作物のうち、露地栽培作物と施設栽培作物として選んだものである。

前項の 7 農薬を有効成分とする市販農薬を処理した農作物試料は、財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、岩手県植物防疫協会（以下、岩手）、日本植物防疫協会茨城研究所（茨城）、群馬県植物防疫協会（群馬）、日本植物防疫協会千葉試験場（千葉）、同協会山梨試験場（山梨）、石川県植物防疫協会（石川）、日本植物防疫協会高知試験場（高知）及び同協会宮崎試験場で調製した。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 4～16 分割し、対角の 2 つを取り合わせた。芯を除去し、細切後、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 種の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）、日本植物防疫協会茨城研究所（茨

城), 同協会千葉試験場(千葉), 同協会山梨試験場(山梨), 長野県植物防疫協会(長野), 奈良県植物防疫協会(奈良), 日本植物防疫協会高知試験場(高知)及び同協会宮崎試験場で調製した。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。

### 3. 農薬標準品

検討対象とした計7種の農薬有効成分の標準品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98.9~100%である。

### 4. 装置

前年度と同じ。ただし, ミキサーは, はくさいではロボクープブリンクサー(株式会社エフ・エム・アイ製)を, ほうれんそうにはラッセルホプス3901JP(ソルトン・ヨーロッパ製)をそれぞれ使用した。

### 5. 分析操作

分析操作全体の概要を図1に示す。分析操作の細部で一部を変更しているが, 基本的に前年度と同じである。

#### 5.1. 妥当性確認用試料の調製

前年度と同じ。

#### 5.2. 分析

##### 5.2.1. 抽出および精製

前年度と同じ。

##### 5.2.2. 定量

ミニカラム精製画分を溶解する溶媒を変更し, 次のようにした。定容した溶液のその後の処理は, 農薬1では, 高速液体ク

ロマトグラフ注入量を10 $\mu$ Lから5 $\mu$ Lに変更した以外は, 前年度と同様である: 溶出液を水(農薬1), アセトニトリル(農薬2~5; はくさい)で10 mL定容または残留物をアセトニトリル2 mLで溶解(農薬4, 6, 7; ほうれんそう)した(必要に応じ農薬1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)。

### 5.3. LC-MS/MSの操作条件

#### 5.3.1. 高速液体クロマトグラフ

前年度と同じ。ただし, 移動相のアセトニトリル/5 mM酢酸アンモニウム(v/v)のプログラムを農薬5では60:40(3.5min)-2.5min-95:5(2min)から, 50:50-6min-95:5に変更した。

#### 5.3.2. 質量分析計

前年度と同じ。

### 5.4. 検量線の作成

前年度と同じ。ただし, 農薬4, 6, 7(ほうれんそう測定時)は0.00025, 0.0005, 0.002, 0.005および0.01 mg/Lの検量線用の混合標準溶液を調製した。

### 5.5. 回収率および残留濃度の算出

前年度と同じ。

### 5.6. 保存安定性試験

前年度と同じ。

### 6. 解析

OECDのMRLカルキュレーターは, マニュアル及び白書とともに, OECDのHPから入手した(47241282, 4724108; env-jm-mono(2011)2-ENG, Env-jm-mono(2011)3-ENG)。Shapiro-Francia検定, EU方式およびNAFTA方式による最大残留量の推定には, 昨年と同様, 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 Work group 作) を使用した。その他の数値計算にはマイクロソフト社のエクセル 2010 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

定量限界は全農薬共に 0.01 mg/kg とした。分析法の妥当性は、各試料における添加回収試験を 8 連 (各圃場 n=1×8 圃場) で行い、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, 5 mg/kg または 15 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は表 3 に示すように、全分析農薬、両作物とも良好であった。なお、群馬産はくさい試料の無処理区試料において農薬 4 が 0.08 mg/kg 検出されたため、回収率算出時は検出値を差し引いて回収率を求めた。他の無処理区試料ではいずれの農薬および妨害となるピークは検出されなかった。

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 3 に示す。はくさい試料の保存期間は 39 日 (宮崎試料; 農薬 1, 2, 4, 5) ~87 日 (岩手試料; 農薬 3), ほうれんそう試料の保存期間は 53 日 (福島試料) ~158 日 (長野試料) であった。両農産物の保存安定性試験試料の回収率は、72%~102% の範囲であり、いずれの農薬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 年間にわたり、はくさいとほうれんそう各 16 例 (21 年度各例+22 年度各 8 例) の試験における 5 種または 4 種農薬の残留値の分布データを、はくさい 9 県、ほうれんそう 10 県の試験場から得た。表 4 に残留データとその解析結果を示す。

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 16 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 6.0~14 倍、ほうれんそうで 3.6~5.7 倍であり、RSD もはくさいが 52~64% (平均 58%), ほうれんそうが 34~43% (平均 40%) 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等環境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ており、環境の変動が露地に比べて小さいことを反映していると推定される。

同じ試験圃場で 2 年 (2 回) の残留試験データが得られたはくさい 7 試験地、ほうれんそう 6 試験地における 2 年の残留値を比較した。図 2 に示すように、年次差は試験地による差が大きく、薬剤による違いは小さかった。各試験地における年次差は比較的小さく、はくさいで最大 4.1 倍 (平均 2.1±0.91 倍)、ほうれんそうでは最大でも 2.1 倍であった。なお、薬剤間での年次差は、試験地間での年次差に比べてかなり小さいが、これは、本調査では、各薬剤を別々の圃場区画に散布して薬剤ごとに独立した試験としたのではなく、複数剤 (3~4 剤) の混合剤として散布したためと考えられる。

今回調査した大部分の農薬の残留基準値は、2例を除いて、後記する標準的基準値案の範囲に入っており、作残試験における測定値もこの基準値以内であった。例外となった、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、測定された最大濃度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、作残材検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最大残留レベルに比べて余裕の少ない値に設定されていた。

### 3. 残留値の分布

残留値の分布をヒストグラム(図3)に表したほか、Shapiro Flancia 検定と、Jarque Bera 検定を行い、分布の非正規性を検討した。

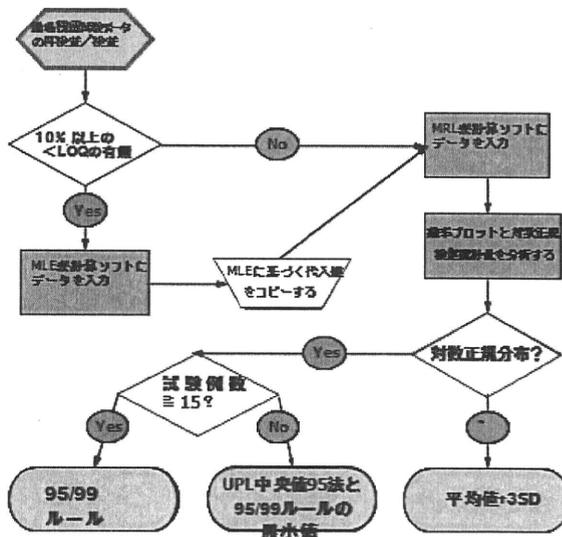
Shapiro-Francia の検定では、対数正規分布に従っているとの仮説は、両作物のいずれの農薬についても棄却されなかった( $P>0.05$ )が、Jarque-Bera の検定では、はくさいにおける農薬5及びほうれんそうにおける農薬7の分布を除いて、正規分布ではないとの仮説が棄却された( $P>0.05$ )。両検定で9例中7例で類似の判定結果となったが、2例では一致しなかったことから伺われるように、今回の例数(16)程度の集団で残留値の分布が正規分布か対数正規分布かを的確に判定するのは困難であると思われる。これは、図3のヒストグラムを参照しても同様であった。

### 4. 統計手法を用いた最大残留量推定手法

作物残留試験データから統計手法を利用して最大残留量 MRL を推定し、残留基準を設定する既存の代表的な手法には、次の2法がある。

EU の方式には2方式があり<sup>1,4)</sup>、EU1法は、残留値の分布は正規分布に従うと仮定し、95パーセンタイル値の95%信頼限界上限(=平均値+k・標準偏差)を最大残留量と推定する方式である。kは95%信頼限界上限を考慮した係数で、母数>30の場合、kは2となる。また、RSD=1であれば、最大残留量は平均値の3倍と算定される。もう1つの方式は分布に依存しない場合、分布の75パーセンタイル値の2倍を最大残留量に採用する方式(EU2)である。EU1法とEU2法の両方で計算し、大きい方の出力値を最終的に採用する。

NAFTA の手法<sup>4)</sup>は、残留値の分布の対数正規性を Shapiro-Francia 法で検定し、正規分布であれば、平均値+3・標準偏差を最大残留量にする(n=9では、EU1法と一致)。対数正規分布に従う場合で、試験例数が15以上の場合は、95パーセンタイル値の95%信頼限界上限を最大残留量とし(「95/99ルール」信頼限界上限と95/99ルール値との小さい方の値を最大残留値とする(「UPLMed95法」)。NAFTA の方式



は、前頁のフローのように、上記に加えて、<LOQ のデータが含まれる場合の措置も加味されており)、例数が 15 未満であれば、中央値の 95%、複雑な方式になっている。

EU と NAFTA 両者の方式を踏まえ、OECD の農薬作業部会は、新たな MRL 算出方式によるスプレッドシートと白書、およびマニュアルを、本年度末に公表した<sup>11・12)</sup>。同方式は、最大残留量の推定を特定の分布パターンに依存しない方法にしている点が特徴であり、EU および NAFTA の既存データを使ってその妥当性の検証が行われ、白書に纏められた。

以下は OECD 法の概要である。

- 
- ・分布に依存しない方法を採用する。
  - ・採用するデータ：GAP からの逸脱範囲が±25%以内のデータ。
  - ・MRL は、次の①～③の中の最大値を採用する：

- ① 最高濃度 (HR)、
- ② 平均値+4・標準偏差、
- ③ 3・平均値・CF

CF=1 ~2/3・ (<LOQ データの割合) で、<LOQ の割合に応じて平均値の 2 倍から 3 倍の範囲を MRL にする。すなわち、<LOQ が含まれていない場合、CF=1 とし、平均値の 3 倍を MRL にする。全データが <LOQ の場合、CF は 1/3 となり、平均値の 2 倍を MRL とする。

- ・MRL は次のように丸めて基準値にする：

- ① 1~10 は 1 桁の数値、10~100 は 10 の整数倍に丸める。

- ② 1 と 2 の間に 1.5 を設ける。その 10 倍 (10 と 20) または 1/10 (0.1 と 0.2)、1/100 (0.01 と 0.02) についても同様とする。
  - ③ 最後の数値より小さな位を MRL に付けない (1 は良いが、1.0 とはしない)。
  - ④ MRL は原則、切り上げて丸め、基準値等級 (表 5) に当てはめて基準値案とする。
  - ⑤ ただし、隣接基準値等級との差の 1/10 以下の場合には、切り下げる (0.021 の例：隣接基準値等級は 0.02 と 0.03。その差の 1/10 は 0.001 であり、基準値は 0.002。0.153 の例：隣接基準値等級は 0.1 と 0.2。その差の 1/10 は 0.005 と 0.01 であり、基準値は 0.15)。
- 

EU, NAFTA, OECD の手法による残留基準算定値は、当研究の残留データについては、EU 方式によるものが全例で、最も小さな値となった。また、OECD 法は NAFTA 法と同等の結果を与えた。これらと日本の経験則に基づく、標準的な方法で算定した基準値案は、EU と同等、OECD 法とは同等かやや低めの結果となった。

前述のように、本研究で扱った作残試験の残留データは、16 例の試験であるが、その分布パターンを適切に特定するのは難しく、更なるデータが必要であった。現在農薬登録に当たって求められる作残試験の例数は、農薬、使用法、作物当たり 2 例 (2 県) 以上であるが、農薬登録制度の改正に伴

い、平成 26 年度以降に申請されるものについては、特に生産量の多い作物では 6 例以上に、その他は 3 例以上（生産量の少ない作物は 2 例以上）にそれぞれ増やされた<sup>13)</sup>。ただし、この例数は今回の調査の試験例数よりも更に少なく、分布パターンに依存した最大残留量推定方式では不適切な結果を導く可能性が危惧される。本研究で検討対象とした試験はごく限られたものではあるが、統計法による最大残留量推定手法としては OECD の方式が望ましいと期待される。

なお、当分担研究の中で今年度から実施する小課題「国際機関における食品分類の調査」については、関連する次の公開資料を今年度収集した。

OECD の作物残留圃場試験ガイドライン  
Codex の食品分類

- ・ CXA\_004\_1993e
- ・ CXG\_04e(Codex Alimentarius, vol2A, part1-2000)

同改定案

- ・ Pr38CxCl Draft Rev1-2006
- ・ al33\_24e step7 (43thCCPR, 2011)
- ・ pr43\_05e(43th CCPR, 2011)
- ・ pr43\_06e(43thCCPR, 2011)

代表作物選定原則

- ・ Pr4104be(42thCCPR, 2010)
- ・ Pr4104ae(42thCCPR, 2010)

#### D. 結論

2 年に渡って実施したはくさいとほうれんそうにおける計 7 種の農薬の各 16 例の作物残留試験のデータを用い、残留データの分布の正規性を検討したほか、EU、NAFTA、OECD の統計手法を用いた最大残留量推定法を比較検討した。例数の少ないデータセットに対しては、残留値の分布パターンに依存しない OECD の方式は望ましいものと期待された。来年度は、本研究で得た作物残データを用い、そこから無作為に選んだ 3 例及び 6 例のデータから推定される OECD 法と国内慣行法による基準値案の関係を検討する。

#### 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/nafatwg/mrl-calculator.xls](http://www.epa.gov/oppfead1/international/nafatwg/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)   | F. 健康危険情報<br>なし        |
| 6) FAO: Pesticide residues in food 2007、<br>FAO Plant Production and Protection Paper、 191、 18 (2007)   | G. 研究発表<br>なし          |
| 7) FAO: Pesticide residues in food 2009、<br>FAO Plant Production and Protection Paper、 196、 3 (2009)  | H. 知的財産権の出願・登録状況<br>なし |
| 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: <i>Human and Ecological Risk Assessment</i> : 9 (3) 、 721-740 (2003)                                      |                        |
| 11) OECD Environment, Health and Safety Publications, Series on Pesticides, No.56, OECD MRL calculator: User guide (01-Mar-2011),                                     |                        |
| 12) OECD MRL Calculator: Statistical white paper, 01-Mar-2011, ENV/JM/MONO(2011)3   |                        |
| 13)「農薬の登録申請に係る試験成績について」の運用について、平成13年10月10日、生産第3986号農林水産省生産局生産資材課長通知、最終改正平成23年4月1日   |                        |

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	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	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 3-1 分析法妥当性の確認結果(H22 ほうれんそう)

農薬	調製場所	0.01 mg/kg添加			0.5 mg/kg添加			5 mg/kg添加			15 mg/kg添加			BL (mg/kg)	保存試験(R0.1)		
		回収率	平均	RSD	回収率	平均	RSD	回収率	平均	RSD	回収率	平均	RSD		①	②	平均
農薬1	福島	91	97	6.3	94	105	8.2	-	-	-	99	97	2.8	<0.01	101	98	100
	茨城	102			100			-			98			<0.01	98	98	98
	千葉	92			107			-			95			<0.01	100	98	99
	山梨	92			114			-			92			<0.01	101	98	100
	長野	98			116			-			97			<0.01	100	100	100
	奈良	105			113			-			98			<0.01	102	101	102
	高知	105			99			-			96			<0.01	101	100	100
	宮崎	92			97			-			101			<0.01	99	98	98
農薬6	福島	102	94	9.3	84	84	3.1	73	79	5.3	-	-	-	<0.01	79	77	78
	茨城	105			83			-			-			<0.01	77	76	76
	千葉	92			86			-			-			<0.01	83	83	83
	山梨	102			81			-			-			<0.01	78	73	76
	長野	93			87			-			-			<0.01	104	82	93
	奈良	88			86			-			-			<0.01	84	81	82
	高知	90			80			-			-			<0.01	76	75	76
	宮崎	79			82			-			-			<0.01	79	76	78
農薬7	福島	89	95	7.2	94	91	7.3	87	85	5.9	-	-	-	<0.01	90	83	86
	茨城	96			101			-			-			<0.01	91	85	88
	千葉	86			89			-			-			<0.01	85	81	83
	山梨	106			80			-			-			<0.01	87	80	84
	長野	97			85			-			-			<0.01	103	99	101
	奈良	96			90			-			-			<0.01	101	97	99
	高知	103			97			-			-			<0.01	91	90	90
	宮崎	90			89			-			-			<0.01	97	91	94
農薬4	福島	106	106	7.3	93	91	5.7	77	85	7.2	-	-	-	<0.01	84	80	82
	茨城	119			97			-			-			<0.01	84	78	81
	千葉	105			93			-			-			<0.01	78	77	78
	山梨	110			81			-			-			<0.01	82	79	80
	長野	98			88			-			-			<0.01	86	84	85
	奈良	97			92			-			-			<0.01	88	87	88
	高知	113			94			-			-			<0.01	89	86	88
	宮崎	100			86			-			-			<0.01	88	88	88

表 3-2 分析法妥当性の確認結果(H22 年度はくさい)

農薬	調製場所	0.01 mg/kg添加			0.5 mg/kg添加			1 mg/kg添加			2 mg/kg添加			BL (mg/kg)	保存試験(R0.1)		
		回収率	平均	RSD	回収率	平均	RSD	回収率	平均	RSD	回収率	平均	RSD		①	②	平均
農薬 1	岩手	94	97	4.2	98	98	1.6	100	99	1.3	-	-	-	<0.01	102	98	100
	茨城	103			99			99			<0.01			99	98	98	
	群馬	99			98			99			<0.01			98	97	98	
	千葉	92			96			97			<0.01			99	97	98	
	山梨	95			95			96			<0.01			97	97	97	
	石川	94			100			99			<0.01			97	97	97	
	高知	102			98			99			<0.01			100	98	99	
	宮崎	99			97			99			<0.01			99	99	99	
農薬 2	岩手	90	84	7.5	83	83	2.9	95	91	5.7	-	-	-	<0.01	85	80	82
	茨城	87			85			96			<0.01			82	79	80	
	群馬	87			83			95			<0.01			78	75	76	
	千葉	83			83			91			<0.01			77	76	76	
	山梨	82			86			81			<0.01			87	84	86	
	石川	90			83			90			<0.01			80	80	80	
	高知	71			78			86			<0.01			83	81	82	
	宮崎	80			85			93			<0.01			88	82	85	
農薬 3	岩手	84	83	5.5	83	82	6.8	97	87	10.0	-	-	-	<0.01	81	75	78
	茨城	80			72			79			<0.01			82	75	78	
	群馬	90			82			87			<0.01			87	84	86	
	千葉	79			78			98			<0.01			79	76	78	
	山梨	77			86			76			<0.01			80	74	77	
	石川	89			89			87			<0.01			85	79	82	
	高知	82			88			92			<0.01			73	70	72	
	宮崎	84			80			77			<0.01			80	73	76	
農薬 4	岩手	96	88	9.6	93	91	3.4	110	104	8.4	-	-	-	<0.01	93	85	89
	茨城	81			88			112			<0.01			96	87	92	
	群馬	79			94			112			0.08			82	76	79	
	千葉	79			95			111			<0.01			91	91	91	
	山梨	100			88			87			<0.01			104	96	100	
	石川	84			92			100			<0.01			98	92	95	
	高知	88			87			100			<0.01			99	93	96	
	宮崎	96			93			103			<0.01			102	99	100	
農薬 5	岩手	97	97	1.5	97	99	1.9	-	-	-	98	97	1.6	<0.01	93	93	93
	茨城	96			99			-			<0.01			95	92	94	
	群馬	97			99			-			<0.01			95	94	94	
	千葉	95			97			-			<0.01			96	93	94	
	山梨	99			100			-			<0.01			96	96	96	
	石川	97			97			-			<0.01			94	94	94	
	高知	96			102			-			<0.01			97	96	96	
	宮崎	99			101			-			<0.01			97	96	96	

表 4-1 はくさい中の残留量

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 21	青森	0.44	0.43	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		岩手	0.16	0.16	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		茨城	0.60	0.60	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		群馬	0.12	0.12	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		千葉	0.17	0.17	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		山梨	0.40	0.39	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		高知	0.68	0.67	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		宮崎	0.66	0.66	Max=0.7 Min=0.12 Ave=0.37 Med=0.22 SD=0.17 RSD=61%	0.84 0.12 0.43 0.40 0.22 57%	
		岩手	0.37	0.36	Max=0.8 Min=0.16 Ave=0.48 SD=0.22 RSD=46%	0.9 1.3 1.6 2.5 1.2	1.0 1.0 1.6 1.6 1.2
		群馬	0.38	0.35	Max=0.8 Min=0.16 Ave=0.48 SD=0.22 RSD=46%	0.9 1.3 1.6 2.5 1.2	1.0 1.0 1.6 1.6 1.2
農薬 2	H 22	青森	0.13	0.13	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		岩手	0.14	0.14	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		茨城	0.23	0.23	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		群馬	0.09	0.08	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		千葉	0.10	0.09	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		山梨	0.29	0.29	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		石川	0.16	0.16	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		高知	0.67	0.64	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		宮崎	0.86	0.83	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
		青森	0.13	0.13	Max=0.60 Min=0.08 Ave=0.23 Med=0.18 SD=0.10 RSD=78%	0.60 0.08 0.24 0.20 0.18 78%	
農薬 3	H 21	青森	0.45	0.43	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		岩手	0.39	0.37	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		茨城	0.57	0.56	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		群馬	0.24	0.24	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		千葉	0.35	0.34	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		山梨	0.75	0.75	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		高知	0.62	0.60	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		宮崎	1.11	1.07	Max=1.09 Min=0.24 Ave=0.55 Med=0.27 SD=0.34 RSD=49%	1.09 0.23 0.23 0.48 0.38 5.9	
		岩手	0.32	0.30	Max=0.72 Min=0.23 Ave=0.40 SD=0.18 RSD=46%	0.9 1.3 1.7 2.5 1.3	1.1 1.1 1.7 1.7 1.3
		群馬	0.23	0.23	Max=0.72 Min=0.23 Ave=0.40 SD=0.18 RSD=46%	0.9 1.3 1.7 2.5 1.3	1.1 1.1 1.7 1.7 1.3
農薬 4	H 21	青森	0.11	0.11	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		岩手	0.09	0.09	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		茨城	0.16	0.15	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		群馬	0.06	0.05	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		千葉	0.07	0.07	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		山梨	0.28	0.27	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		高知	0.12	0.12	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		宮崎	0.37	0.36	Max=0.36 Min=0.06 Ave=0.16 Med=0.12 SD=0.09 RSD=69%	0.36 0.06 0.16 0.11 0.09 69%	
		岩手	0.08	0.08	Max=0.28 Min=0.06 Ave=0.15 SD=0.07 RSD=49%	0.28 0.06 0.15 0.07 49%	
		群馬	0.19	0.18	Max=0.28 Min=0.06 Ave=0.15 SD=0.07 RSD=49%	0.28 0.06 0.15 0.07 49%	
農薬 5	H 21	青森	1.73	1.71	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		岩手	1.02	0.99	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		茨城	0.57	0.56	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		群馬	0.24	0.24	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		千葉	0.35	0.34	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		山梨	1.56	1.53	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		高知	1.57	1.55	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		宮崎	2.52	2.51	Max=2.52 Min=0.24 Ave=1.19 Med=1.07 SD=0.79 RSD=67%	2.52 0.24 1.07 1.00 0.60 60%	
		岩手	0.73	0.72	Max=1.56 Min=0.66 Ave=0.96 SD=0.33 RSD=35%	1.56 0.66 0.96 0.33 35%	
		群馬	1.11	1.06	Max=1.56 Min=0.66 Ave=0.96 SD=0.33 RSD=35%	1.56 0.66 0.96 0.33 35%	

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、下線付き値を丸め前のMRLに採用。これを丸め、更に基準値等級に当てはめ、  
 イタリア語の値を最終的に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素の範囲(平均値と最高値に基づく)。

表 4-2 ほうれんそちゅう中の残留量

農薬	年次	圃場	残留濃度(mg/kg)		統計値 (年次別試料)	統計値、推定MRL (H2+H22試料)	算定MRL	
			①	②				平均
農薬 1	H	福島	5.37	5.36	5.36	Max=12.2 Min=4.80 Ave=7.52 Med=3.11 SD=41%	12.20	
		茨城	12.2	12.2	12.2	Max=2.15 Min=6.77 Med=2.90 RSD=49%	2.15	
		千葉	5.67	5.56	5.62	Jarque Bera=10.0 SF-test=0.922	10.0	⇒ 非正規
		山梨	4.87	4.80	4.84			⇒ 非正規
		三重	4.80	4.79	4.80			
	21	徳島	11.0	10.6	10.8			
		高知	10.9	10.3	10.6			
		宮崎	5.90	5.89	5.90			
		福島	3.63	3.53	3.58	Max=10.4 Min=2.15 Ave=6.02 SD=44%	10.4	
		茨城	5.87	5.82	5.84			
H	千葉	6.08	6.08	6.08				
	山梨	5.04	4.92	4.98				
	長野	2.17	2.13	2.15				
	奈良	9.04	8.89	8.96				
	高知	10.5	10.3	10.4				
22	宮崎	6.18	6.08	6.13				
	福島	2.96	2.88	2.92	Max=5.65 Min=1.05 Ave=3.23 Med=3.27 SD=41%	5.65		
	茨城	5.00	5.00	5.00				
	千葉	3.38	3.28	3.33				
	山梨	3.79	3.78	3.78				
H	三重	2.80	2.79	2.80				
	徳島	5.68	5.62	5.65				
	高知	2.35	2.34	2.34				
	宮崎	2.15	2.12	2.14				
	福島	4.37	4.17	4.27	Max=4.30 Min=1.05 Ave=2.96 SD=49%	4.30		
農薬 6	茨城	4.30	4.30	4.30				
	千葉	3.32	3.07	3.20				
	山梨	3.95	3.76	3.86				
	長野	1.21	1.13	1.17				
	奈良	4.41	4.01	4.21				
22	高知	1.07	1.03	1.05				
	宮崎	1.65	1.61	1.63				
	福島	4.30	4.30	4.30				
	茨城	4.30	4.30	4.30				
	千葉	3.32	3.07	3.20				
H	山梨	3.95	3.76	3.86				
	長野	1.21	1.13	1.17				
	奈良	4.41	4.01	4.21				
	高知	1.07	1.03	1.05				
	宮崎	1.65	1.61	1.63				
農薬 7	H	福島	1.58	1.54	1.56	Max=3.37 Min=1.44 Ave=2.09 Med=0.69 SD=33%	3.37	
		茨城	3.38	3.36	3.37			
		千葉	2.21	2.20	2.20			
		山梨	1.84	1.83	1.84			
		三重	1.48	1.41	1.44			
	21	徳島	2.88	2.84	2.86			
		高知	1.90	1.82	1.86			
		宮崎	1.56	1.56	1.56			
		福島	1.51	1.38	1.44	Max=2.24 Min=0.94 Ave=1.63 SD=0.49 RSD=30%	2.24	
		茨城	2.26	2.23	2.24			
H	千葉	2.15	1.99	2.07				
	山梨	1.73	1.73	1.73				
	長野	0.97	0.92	0.94				
	奈良	2.17	2.07	2.12				
	高知	1.12	1.02	1.07				
22	宮崎	1.44	1.41	1.42				
	福島	3.05	3.00	3.02	Max=8.64 Min=2.78 Ave=4.65 SD=1.99 RSD=43%	8.64		
	茨城	8.76	8.52	8.64				
	千葉	3.87	3.75	3.81				
	山梨	3.47	3.38	3.42				
H	三重	2.84	2.73	2.78				
	徳島	6.23	6.12	6.18				
	高知	5.39	5.36	5.38				
	宮崎	4.00	3.90	3.95				
	福島	2.83	2.73	2.78	Max=4.31 Min=1.69 Ave=3.25 SD=0.98 RSD=30%	4.31		
農薬 4	茨城	4.18	4.05	4.12				
	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
22	高知	3.67	3.39	3.53				
	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
	茨城	4.18	4.05	4.12				
	千葉	4.33	4.29	4.31				
H	山梨	2.34	2.16	2.25				
	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
	宮崎	3.11	3.03	3.07				
農薬 4	H	福島	2.83	2.73	2.78	Max=4.31 Min=1.69 Ave=3.25 SD=0.98 RSD=30%	4.31	
		茨城	4.18	4.05	4.12			
		千葉	4.33	4.29	4.31			
		山梨	2.34	2.16	2.25			
		長野	1.70	1.68	1.69			
	22	奈良	4.28	4.28	4.28			
		高知	3.67	3.39	3.53			
		宮崎	3.11	3.03	3.07			
		福島	2.83	2.73	2.78			
		茨城	4.18	4.05	4.12			
農薬 4	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
22	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
	茨城	4.18	4.05	4.12				
	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
H	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
農薬 4	H	福島	2.83	2.73	2.78	Max=4.31 Min=1.69 Ave=3.25 SD=0.98 RSD=30%	4.31	
		茨城	4.18	4.05	4.12			
		千葉	4.33	4.29	4.31			
		山梨	2.34	2.16	2.25			
		長野	1.70	1.68	1.69			
	22	奈良	4.28	4.28	4.28			
		高知	3.67	3.39	3.53			
		宮崎	3.11	3.03	3.07			
		福島	2.83	2.73	2.78			
		茨城	4.18	4.05	4.12			
農薬 4	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
22	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
	茨城	4.18	4.05	4.12				
	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
H	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
農薬 4	H	福島	2.83	2.73	2.78	Max=4.31 Min=1.69 Ave=3.25 SD=0.98 RSD=30%	4.31	
		茨城	4.18	4.05	4.12			
		千葉	4.33	4.29	4.31			
		山梨	2.34	2.16	2.25			
		長野	1.70	1.68	1.69			
	22	奈良	4.28	4.28	4.28			
		高知	3.67	3.39	3.53			
		宮崎	3.11	3.03	3.07			
		福島	2.83	2.73	2.78			
		茨城	4.18	4.05	4.12			
農薬 4	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
22	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
	茨城	4.18	4.05	4.12				
	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
H	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
農薬 4	H	福島	2.83	2.73	2.78	Max=4.31 Min=1.69 Ave=3.25 SD=0.98 RSD=30%	4.31	
		茨城	4.18	4.05	4.12			
		千葉	4.33	4.29	4.31			
		山梨	2.34	2.16	2.25			
		長野	1.70	1.68	1.69			
	22	奈良	4.28	4.28	4.28			
		高知	3.67	3.39	3.53			
		宮崎	3.11	3.03	3.07			
		福島	2.83	2.73	2.78			
		茨城	4.18	4.05	4.12			
農薬 4	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
22	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
	茨城	4.18	4.05	4.12				
	千葉	4.33	4.29	4.31				
	山梨	2.34	2.16	2.25				
H	長野	1.70	1.68	1.69				
	奈良	4.28	4.28	4.28				
	高知	3.67	3.39	3.53				
	宮崎	3.11	3.03	3.07				
	福島	2.83	2.73	2.78				
農薬 4	H	福島	2.83	2.73	2.78	Max=4.31 Min=1.69 Ave=3.25 SD=0.98 RSD=30%	4.31	
		茨城	4.18	4.05	4.12			
		千葉	4.33	4.29	4.31			
		山梨	2.34	2.16	2.25			
		長野	1.70	1.68	1.69			
	22							

表5 国際機関および各国等の残留基準値等級表 (mg/kg)

<u>OECD</u> <sup>12)</sup>	<u>Codex</u> <sup>7)</sup>	<u>日本</u>	<u>EU</u> <sup>1)</sup>	<u>NAFTA</u> <sup>4)</sup>
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

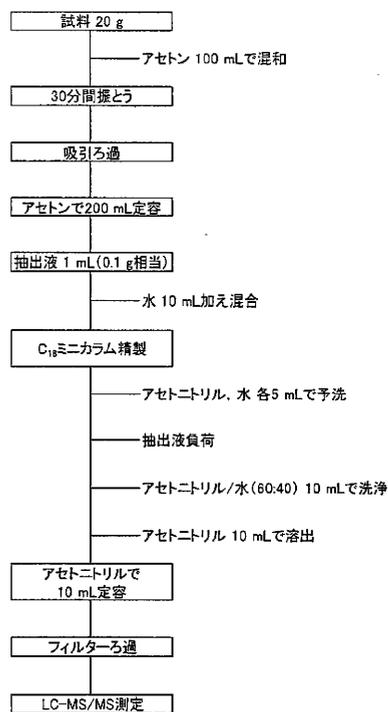
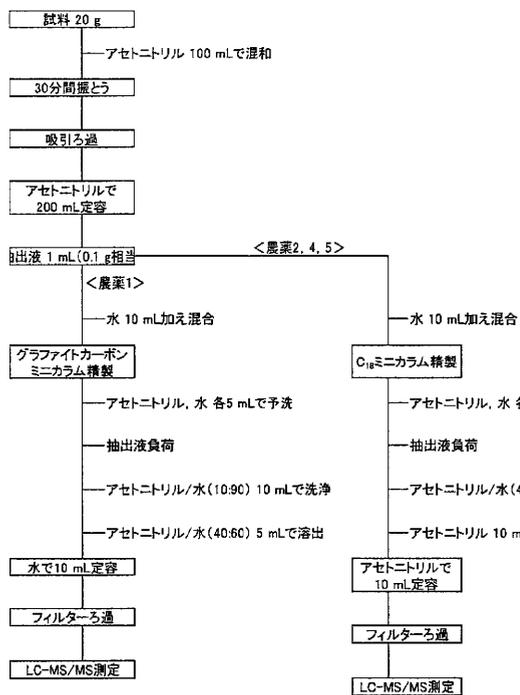


図 1-1. はくさい分析工程の概要  
左: 農薬 1, 2, 4, 5 右: 農薬 3

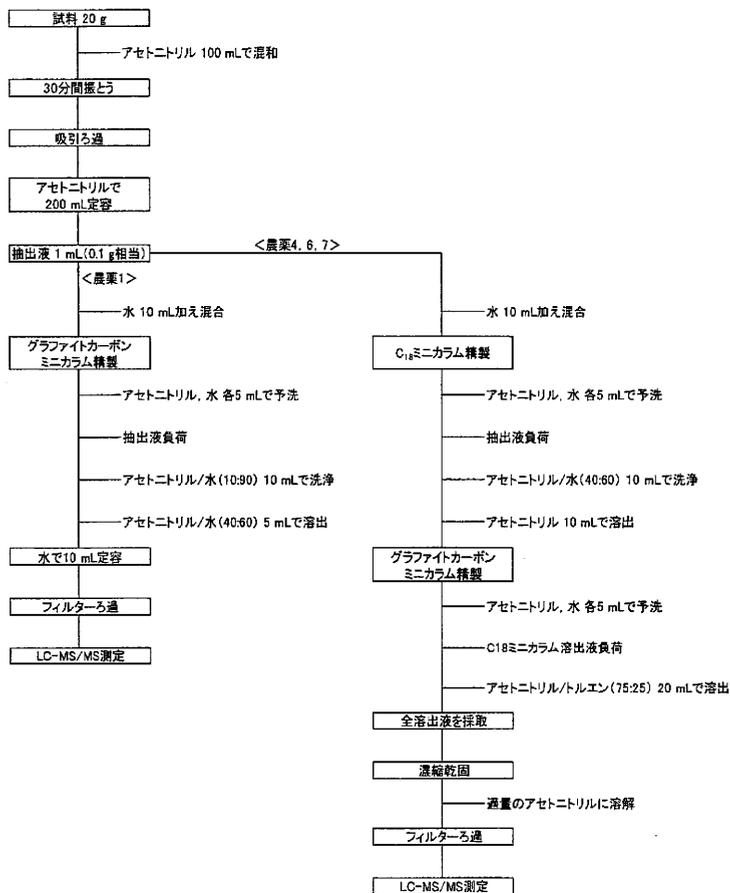


図 1-2. ほうれんそう分  
析工程の概要

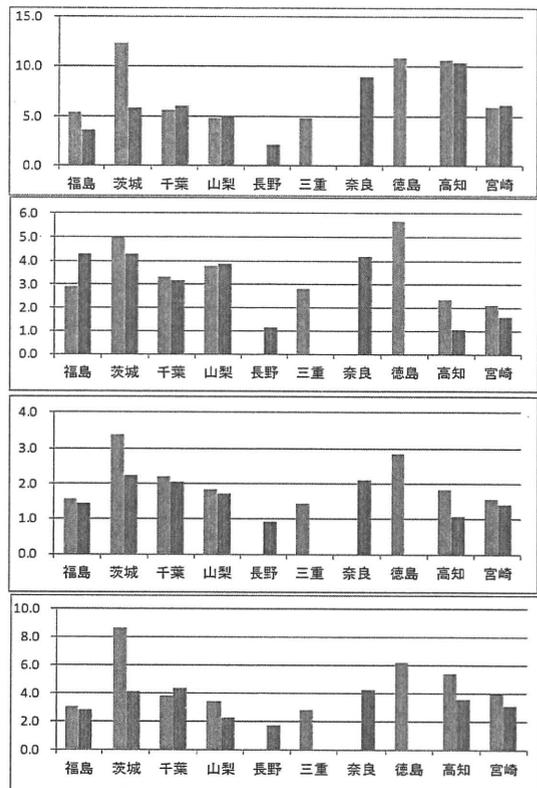
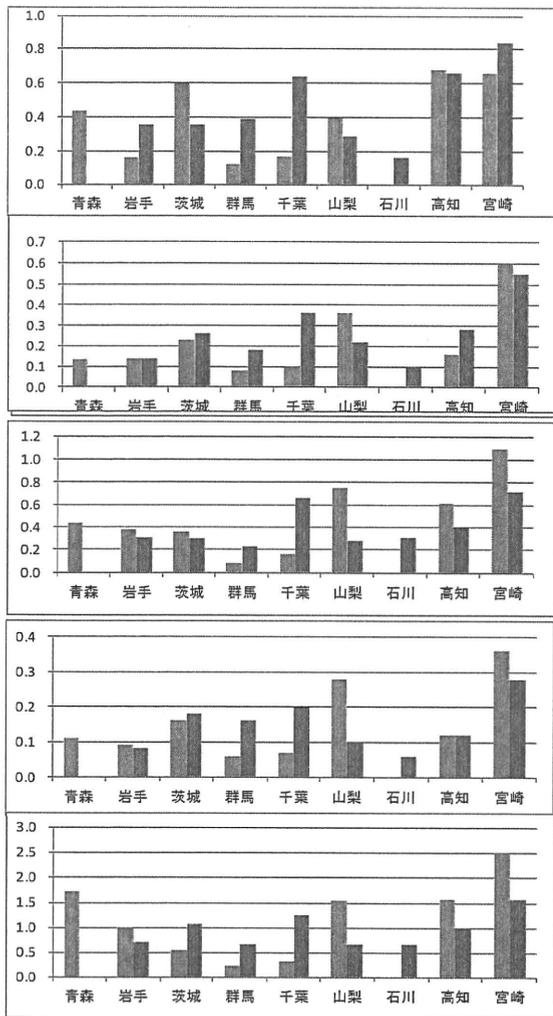


図2 年次による残留量差 (左:はくさい、右:ほうれんそう)  
 上から農薬1、農薬2、農薬3、農薬4、農薬5  
 青:平成21年度試料、茶:平成22年度試料

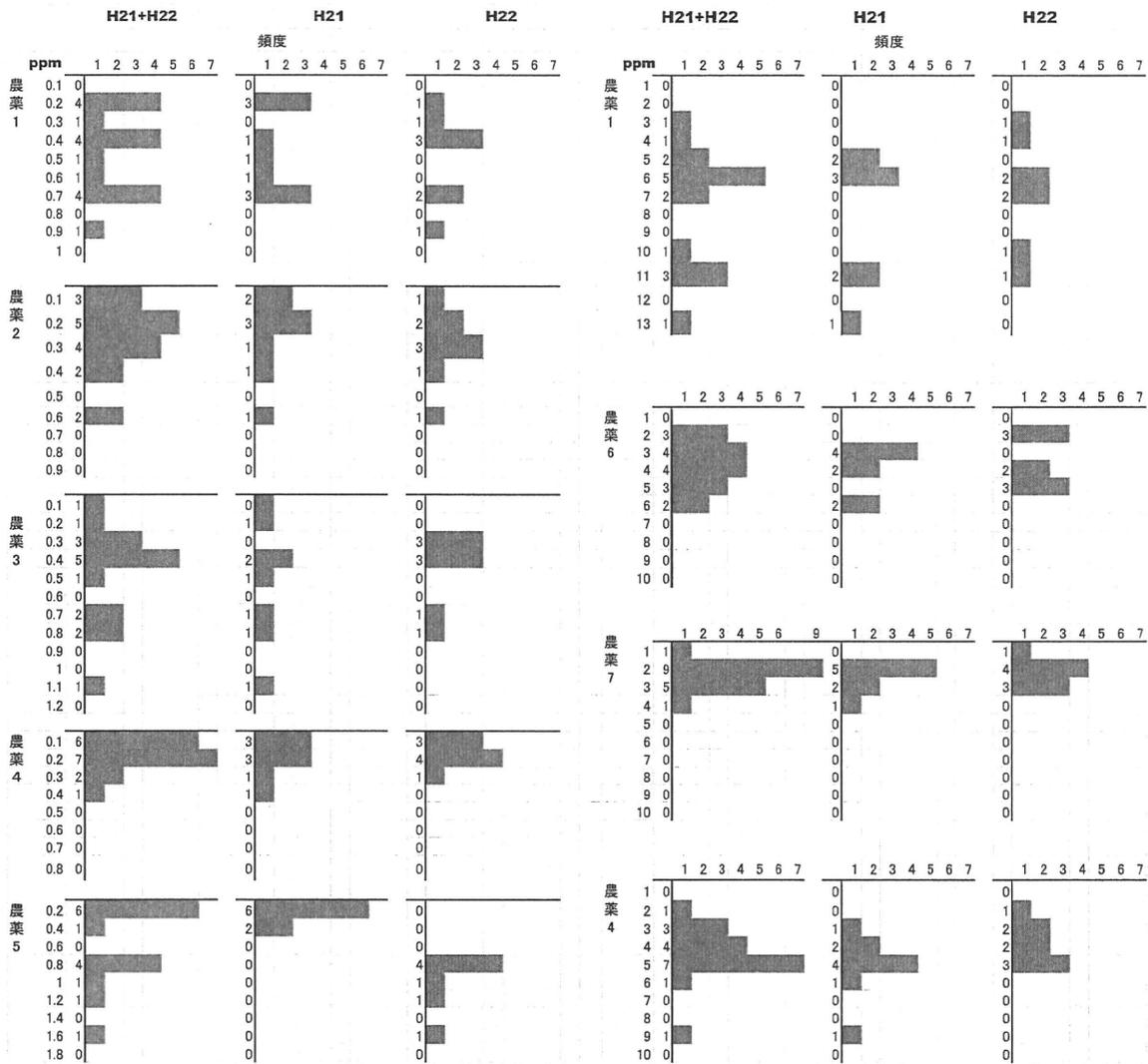


図3 残留濃度の分布  
 左：はくさい、 右：ほうれんそう

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. 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

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。

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

C. これまでの研究結果及び考察

食品の加熱加工時における農薬の挙動に関するモデル実験の基礎的試みを実施し、検討を加えた。

a. 生鮮品は、加熱調理されて喫食されることが多い。農薬の摂取を考える上で、加熱加工時における農薬残存状況や分解生成物の把握などが重要である。

b. 農薬標準溶液を試験管にとり、溶媒を窒素気流下で留去した後（以下、乾式条件下と称す）、90～150℃で加熱したところ、加熱温度、加熱時間の増加に伴い、農薬の残存量が低下した。

c. GC-FPD 及び GC-MS から得られたデータを解析し、分解生成物を検索したところ、未同定の化合物及び O、S、S-トリメチルホスホロジチオエートと推測される化合物が見出された（図1）。

d. 加熱加工後に残存する農薬を評価するための試験手法について、OECDによるガイドラインが作成されている。本ガイドラインでは、加熱時における生成物の検討に、放射性同位元素標識体を用いて加水分解試験を実施している。この加水分解試験は、調理加工に伴う代表的な加熱温度、時間及

び pH による処理が規定され、食品成分を 含めることを義務づけていない。

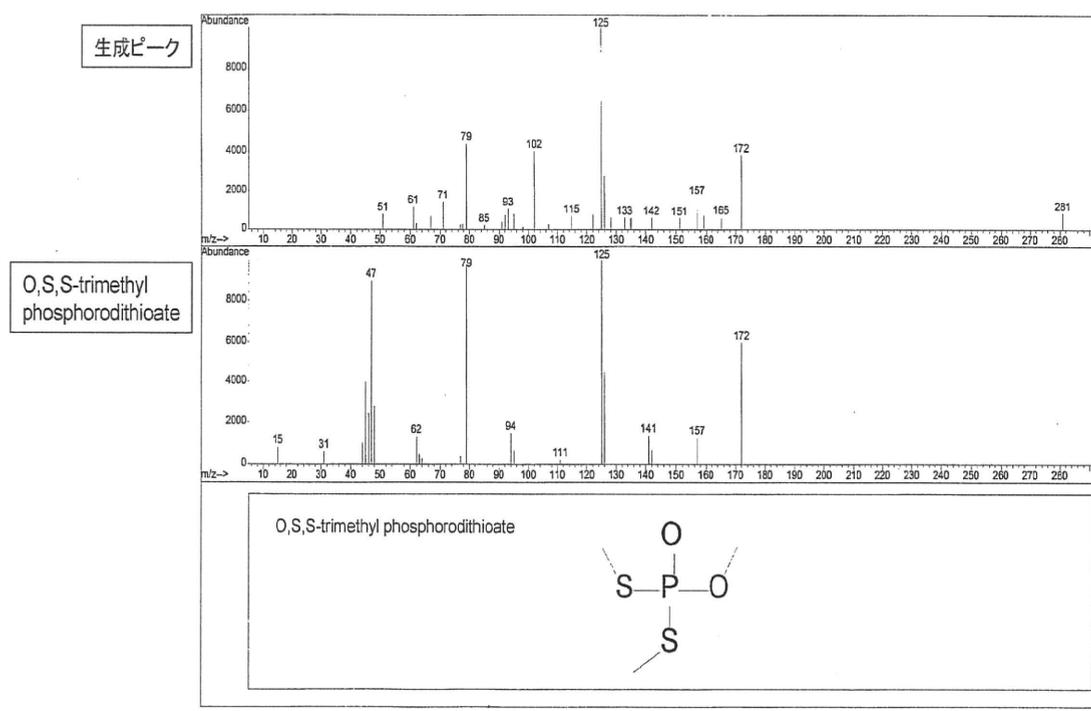


図 1. 乾式条件加熱処理後の試験溶液から検出された生成ピークと O, S, S-トリメチルリン酸ジチオエート標準品の GC-MS スペクトル

#### D. 今年度の研究結果及び考察

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）での加熱処理において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。

##### 1. 試験方法

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での加熱試験で、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、代表的な 3 つの加水分解条件で実施した（表 1）。

##### 1) pH 調整用緩衝液の検討

規定された pH 条件下で処理した試験溶液を直接 LC/MS/MS で測定することを考慮し、適切な揮発性緩衝液の作製を試みた。

緩衝液は、揮発性物質の組み合わせで構成することとした。酢酸-ギ酸、ピリジン-ギ酸、トリエチルアミン-ギ酸、トリエチルアミン-酢酸、コリジン-酢酸、アンモニア-ギ酸、アンモニア-酢酸、モノエタノールアミン-塩酸、炭酸アンモニウム-アンモニアなどの組み合わせが考えられた。これらのうちの確な pH を得ることができ、また、取り扱いやすさや強い臭気を有さないなどの要