

令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金  
厚生労働科学特別研究事業

輸出先国のリスク管理に対応した  
残留農薬データ等の補完のための研究

総括・分担研究報告書

研究代表者

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

渡邊敬浩

研究分担者

農林水産省・顧問（大臣官房参事官）

山田友紀子

東京農業大学応用生物科学部

加藤 拓

日本ハム株式会社 中央研究所

荒川史博

令和2年(2020年) 5月

## 目 次

I. 総括研究報告	
輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究 渡邊敬浩.....	1
II. 分担研究報告	
1. 農薬等の残留する試料の作成と残留物の評価に関する研究 加藤 拓.....	38
2. 近年国際的に求められているリスク管理のための新規分析手法の開発と国内導入に 関する研究 渡邊敬浩 .....	56
3. 輸出可能性が高い農産品における残留物濃度の加工による変化に関する研究 荒川史博.....	115
4. MRL設定に関わる残留物の定義、MRL設定やインポートトレランス設定に利用可 能なデータセットに関する研究 山田友紀子.....	125
III. 研究成果の刊行に関する一覧表.....	130

# I. 総括研究報告

輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の  
補完のための研究

渡邊敬浩

令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 厚生労働科学特別研究事業

輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究  
総括研究報告書

研究代表者	渡邊敬浩	国立医薬品食品衛生研究所安全情報部
研究分担者	山田友紀子	農林水産省・顧問 (大臣官房参事官)
研究分担者	加藤 拓	東京農業大学応用生物科学部
研究分担者	荒川史博	日本ハム株式会社 中央研究所

研究概要

**研究課題 1. 農薬等の残留する試料の作成と残留物の評価に関する研究**

分析法の厳密な性能評価や、食品製造のための加工における農薬残留物の挙動解析(加工試験)には、農薬等を投与した結果としての残留物を含む試料(インカード試料)が必要となる。しかし、作物残留試験がすでに完了している場合や新たに実施することが困難な場合には、インカード試料を入手することができない。本研究では、分析法性能の厳密な評価や加工試験において使用することができる、適正なインカード試料の作成方法を検討した。限られた研究期間内に栽培することが可能な葉菜類(コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ)と脂溶性の違い等から選択した農薬(アゾキシストロビン、ピリダリル、ベンチオピラド、メタフルミゾン)の組合せとなるインカード試料をノイバウエル法により作成した。その他、ハクサイ、レタス、カブを野外栽培することによるインカード試料作成の可能性についても検討した。その結果、コマツナとホウレンソウについては、試験区間差が少ないインカード試料の作成が可能であった。再現性の高いインカード試料の作成には、栽培環境を制御できるノイバウエル法が適していると考えられたが、作物種によっては、生育のばらつきが大きくなることが確認された。その一方で、比較的短期間で多くのインカード試料を作成できることから、作物種の特性に依じてノイバウエル法を活用すべきだと考えられた。

**研究課題 2. 近年国際的に求められているリスク管理のための新規分析**

## 手法の開発と国内導入に関する研究

現在わが国では、農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出拡大が図られている。そのための方策の1つとして、輸出を意図する農産品等における農薬残留物濃度の、輸出先国が設定する最大残留基準値(Maximum Residue Limit; MRL)への適合を確実にすることまた、MRLが設定されていない場合等には、必要とされるデータを科学的根拠として示してMRLの設定を申請(インポートトレランス申請)することが挙げられている。国際標準となるMRLの設定あるいはインポートトレランスの申請には、農薬残留物濃度を示すデータ等の他に、規制目的で使用可能な簡易で迅速な分析法の提示が求められる。しかし、これまでのわが国においては、そのような分析法の検証が十分でなかった。そのため、国産農産品等の輸出促進の障壁となる可能性があり解決すべき課題である。本研究では、農薬残留物の簡易で迅速な分析法として国際的にも急速に認められつつあるQuEChERS法について、研究課題1で作成されたインカード試料(アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド及びメタフルミゾンの残留物を含むコマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウ)を用いて厳密な性能評価を試みた。公示個別分析法により得た、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのインカード試料におけるアゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)濃度に基づく付与値と比較した結果、QuEChERS法により得られる分析値は、対付与値率が86%~110%となることが明らかとなった。また、全てのマトリクスと分析対象化合物の組合せを通じて、分析用試料の調製方法として細切粉碎に比べ凍結粉碎を用いた場合に、分析値がより高値になる傾向が見られた。併行条件下におけるQuEChERS法による分析値のばらつきはRSD%10未満であり、規制等の目的で使用される分析法の性能としても妥当であると考えられた。今後、物理的・化学的特性の異なる農薬と異なるマトリクスを持つ作物との組合せ数を増加させる等してより詳細な検討を重ねることにより、QuEChERS法をインポートトレランスにおいて諸外国に示すことが可能になると同時に、わが国における国際標準のMRL設定においてや、規制のために用いられる1つの分析法として活用できるものと考えられた。その他の課題として、国内流通する農産品における残留物濃度の海外MRLへの適合度を検証した結果、海外政府により設定されたMRLの値がわが国において設定されている値に比

べて大幅に小さい場合には、インポートトレランス申請や検査における分析法性能の補償水準の変更等が課題になることが明らかにされた。FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議(JMPR)が公開している作物残留試験データのデータベース化の検討にも取組み、①農薬名、②作物名、③実施国名、④実施地域名、⑤実施年、⑥剤型、⑦農薬使用方法の ID、⑧投与回数、⑨投与率、⑩分析部位、⑪投与後日数、⑫残留物、⑬データタイプ、⑭データ(分析結果)等を要素として、約 10 種の農薬に対する 5000 件以上のデータを整理した。今後、データ利用の観点からも検討を進めより有効なデータベースとして構築していくことが考えられた。

### 研究課題 3. 輸出可能性が高い農産品における残留物濃度の加工による変化に関する研究

農薬の MRL 設定は一国の課題ではない。農薬の MRL は、第一に農業における必要性を踏まえて設定されるものであるが、農産品等の輸出推進にも大きな影響を与えるため、可能であれば多くの国で受け入れられるよう適切な根拠をもとに設定されるべきである。また場合によっては、生の農産品だけでなく、それらを原料とする農産加工品についても、精密な暴露量の推定や MRL 設定の必要性を検討しなければならない。しかしそのために必要な加工試験は、世界規模で輸出入される主要な農産加工品に関してのみ実施されているのが現状である。

本研究では、わが国からの輸出可能性が高い農産加工品の原料ともなる農産品を対象とした加工試験を実施する上で必要な条件を、研究課題 1 によるインカード試料の作成と連動させて検討することを計画した。しかし本年度研究期間が冬期の 6 ヶ月間ほどに制限され加工の原材料となるインカード試料を作成することができなかつたため実際の加工試験は実施せず、今後の加工試験のための知見を蓄積するためにコメ油の製造に関する予備的検討を行った。その結果、2.42 kg のコメ糠を原料とした場合に 0.2 kg のコメ原油が得られ、その収率は 8.3%であった。しかし、日本食品標準成分表に記載されているこめ糠の脂肪の割合 19.6 %に比べ小さな値であったため、原因について検討した結果、加工工程に含まれるヘキサン抽出後のろ過において、メッシュ上の残渣が原料としたコメ糠の重量を超えることが明らかとなり、油脂を含んだヘキサンの回収が不

十分であることが明らかになった。このような基礎的な知見を下にまた、製造事業者らからの協力や助言も得つつ、今後より実際の製造に近い内容でコメ油を製造し加工試験を行うべきと考えられた。

#### 研究課題 4. MRL 設定に関わる残留物の定義、MRL 設定やインポートトレランス設定に利用可能なデータセットに関する研究

わが国における農薬の MRL 設定や、わが国から輸出先国へのインポートトレランス設定の申請を、より科学的かつ国際的に整合した方法で実施できるようにすることを目的として、農林水産省生産局の果実・茶の輸出促進を担当する職員に対して、欧米諸国にインポートトレランスを申請する際に必要な知識やデータ、報告書に記述すべきことなどについて、演習を伴う研修を実施した。さらに、MRL やインポートトレランスを設定するために最重要な「残留物の定義」の決定に関する OECD Working Group on Pesticides の傘下にある Residue Chemistry Expert Group の Subgroup である Drafting Group on Definition of Residue に参加し、残留分野において、日本の現状を説明するとともに、残留物の定義に関する OECD ガイドライン策定へ向けて科学的に貢献した。

### 研究課題 1. 農薬等の残留する試料の作成と残留物の評価に関する研究

#### A. 研究目的

食品安全行政の国際統合は、消費者の健康保護と公正な貿易の 2 つの側面において基本であり絶対的に必要な取組である。農薬残留物規制においても国際統合の重要性は変わらない。例えば国際標準の農薬残留物規制においては、その取組の 1 つとして、農薬の適正使用の結果としての残留物濃度をデータに基づき推定し、該当食品に対して最大残留基

準値(Maximum Residue Limit ; MRL)を設定する。そして、この MRL への適合を検査し、農薬の適正使用ひいては消費者の健康への懸念がないことを証明する。

上記の MRL 設定及び MRL への適合を判定する検査に関連し、食品製造のための加工における農薬残留物の挙動解析(加工試験)や、分析法性能の厳密な評価に基づく妥当性確認を行わなければならない。これらの加工試験や分析法の

妥当性確認を行うためには、農薬等を投与した結果としての残留物を含む試料(インカード試料)が必要となる。しかし、作物残留試験がすでに完了している場合や新たに実施することが困難な場合には、インカード試料を入手することができない。

本研究では、新たな作物残留試験の実施が困難な場合等に、加工試験や妥当性確認に利用することができるインカード試料の作成について検討することを目的とした。

## B. 研究方法

### 1. 投与農薬の選定と投与液の調製

本研究では、選択した作物(葉菜類)に使用登録がされていること及び、オクタノール/水分係数(以下、Log Pow)の違いが大きいことを基準として 4 種の農薬を選定し、インカード試料の作成に使用した。なお、残留の仕方と程度あるいは、分析や加工における挙動に影響する可能性のある物理化学的特性の指標として、Log Pow を使用した。本研究において選択した農薬は、ピリダリル(Log Pow=8.1)、メタフルミゾン(Log Pow=5.1)、ペンチオピラド(Log Pow=3.2)、アズキシストロビン(Log Pow=2.5)の 4 種である。

各農薬を含有する市販製品を用いた。各農薬を含有する市販製品の名称(農薬剤名)は以下の通りである。アズキシス

トロビン；アミスター20 フロアブル、ピリダリル；プレオフロアブル、ペンチオピラド；アフェットフロアブル、メタフルミゾン；アクセルフロアブル。

各製品は一律 500 倍に希釈して投与液とした。

### 2. インカード試料(コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ)の作成方法

一般的にバイオアッセイを行う場合、規定の施肥量に対する生育量の再現性を得るために、一定の環境条件下で作物を栽培する。この栽培のために用いられる最も一般的な方法が、新規登録をする化学肥料の肥効試験に用いられるノイバウエル法である。本研究の実施期間は 4 ヶ月間程度に限られていたため、その期間中に栽培可能な葉菜類(コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ)を選定し、ノイバウエル法による栽培を通じてインカード試料の作成を試みた。

ノイバウエルポット(1/10,000 a)に、予め化学肥料を混和し、最大容水量の 40%となるように水分調整した土壌(未耕地黒ぼく土)を充填した。混和した化学肥料のうち、N は硝酸アンモニウムにて 200 mg N/pot(200 kg N/ha)、K は塩化カリウムにて 200 mg K<sub>2</sub>O/pot(200 kg K<sub>2</sub>O/ha)、P はリン酸水素カルシウム二水和物にて 200 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/pot(200 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha)となるように施用した。選定した 4 種の農薬の投与区並びに無投与区



として、それぞれ3ポットずつ(計15ポット)のノイバウエルポットを準備した。

コマツナ栽培の場合、準備したノイバウエルポットにコマツナ(品種;CR葉山)種子5粒を播種した。播種後18日目に草丈を計測する第1回目の生育調査を行った。播種後24日目に間引きを行い、ノイバウエルポット内のコマツナを2株に調整後、第2回目の生育調査を行った。第3回目の生育調査は、播種後35日目に行った。コマツナに対して、各農薬の使用回数が最大となり且つ、各農薬に定められた使用時期の収穫前期日並びに使用間隔が最小となるように、播種後39日目(収穫12日前)、播種後44日目(収穫7日前)、播種後47日目(収穫4日前)、播種後50日目(収穫1日前)に、スプレーによる葉面散布にて計4回、農薬を投与した。

チンゲンサイ栽培の場合も、コマツナ栽培の場合と同様に、準備したノイバウエルポットに種子(品種;長江)5粒を播種した。播種後18日目に草丈を計測する第1回目の生育調査を行った。播種後24日目に間引きを行い、ノイバウエルポット内のチンゲンサイを2株に調整後、第2回目の生育調査を行った。第3回目の生育調査は、播種後35日目に行った。チンゲンサイに対して、各農薬の使用回数が最大となり且つ、各農薬に定められた使用時期の収穫前期日並びに使用間隔が最小となるように、播種後

39日目(収穫12日前)、播種後44日目(収穫7日前)、播種後47日目(収穫4日前)、播種後50日目(収穫1日前)に、スプレーによる葉面散布にて計4回、農薬を投与した。

ハウレンソウ栽培の場合も、コマツナ、チンゲンサイの栽培と同様に、種子(品種;パレード)5粒を播種した。播種後7日目と18日目に草丈を計測する生育調査を行った。ハウレンソウに対しても、各農薬の使用回数が最大となり且つ、各農薬に定められた使用時期の収穫前期日並びに使用間隔が最小となるように農薬投与日を調整したが、第1回目の農薬投与を播種後22日目(収穫40日前)に行ったため再度収穫日を調整し、播種後55日目(収穫7日前)、播種後58日目(収穫4日前)、播種後61日目(収穫1日前)に残り3回の投与を行った。投与方法はコマツナ、チンゲンサイの場合と同様にスプレーによる葉面散布とした。

各作物の栽培期間中の散水量は、蒸散量相当とした。すなわち、栽培前にあらかじめ測定していた重量(ノイバウエルポット+充填した最大容水量40%調整済み土壌重量)から、散水前に測定したノイバウエルポット重量を差し引いた重量の水量(蒸散量相当)を散水した。農薬投与液(製品の500倍希釈液)の投与量も、散水量と同様に決定した。すなわち、前述のとおり算出した蒸散量相当の水量を散布量とした。

### 3. インカード試料(ハクサイ・レタス・カブ)の作成方法

ノイバウエル法の適用により栽培環境が限定されるため、農薬残留物濃度等の一致の程度が高いインカード試料を繰り返し作成することができるようになると期待される。しかし、比較的大型の作物の栽培には、ノイバウエル法を適用することができない。そのため、作物一個当たりの重量が大きいもしくは、栽培に使う根域が広い作物に対して、野外圃場での栽培によるインカード試料の作成を検討した。イバウエル法により栽培した作物に投与した農薬が投与可能であることも理由として、ハクサイ、レタス、カブを野外圃場で栽培する作物に選定した。

野外圃場として、神奈川県相模原市に位置する生産者圃場を借上した。圃場は生食用カブを周年で栽培していた畑であり、土壌型は腐植質黒ぼく土に分類される。平畝マルチでのトンネル栽培(不織布と農業用メッシュシートの二重がけ)を栽培方法とした。ハクサイ及びレタスは15日苗を定植し、カブは播種した。3種の作物のそれぞれについて、1農薬につき4処理区を複製し、ノイバウエル法にて栽培した作物と同じ考え方に沿って農薬を投与し栽培した。すなわち、アズキシストロピンを定植後76日目(収穫9日前)と77日目(収穫8日前)の

計2回、ピリダリルを定植後77日目(収穫8日前)と81日目(収穫4日前)の計2回、ペンチオピラドとメタフルミゾンで定植後77日目(収穫8日前)、81日目(収穫4日前)と84日目(収穫1日前)の計3回、スプレーによる葉面散布にて投与した。ノイバウエル法による栽培時と同様に、各農薬製品の500倍希釈液を投与液として用いた。

### 4. 作物収穫後のインカード試料の保存

収穫した各作物は重量(収量)を測定し、有姿のまま速やかに-20℃で冷凍した。冷凍状態を維持したまま試験機関に輸送し、-20℃あるいは-30℃にて保管した。

### 5. インカード試料の分析

本研究課題において作成したインカード試料からの分析用試料の調製及び、各農薬残留物の分析方法については、研究課題2「近年国際的に求められているリスク管理のための新規分析手法の開発と国内導入に関する研究」における研究方法の項を参照のこと。

## C. D. 結果及び考察

### 1. インカード試料の作成

ノイバウエル法を用いて栽培した各作物の生育を各農薬の投与区並びに無投与区ごとに観察した。コマツナは、播種後18日目に各ポットあたりの平均草丈が6.9~8.0cmになり、初期生育にはば

らつきが認められたものの、収穫時には 17.9~18.9 cm となった。収穫時の各ポット間の草丈に有意差は認められなかった。チンゲンサイは、播種後 18 日目に各ポットあたりの平均草丈が 8.7~9.2 cm になり、収穫時には 16.3~18.4 cm となった。ホウレンソウは、播種後 18 日目に各ポットあたりの平均草丈が 6.8~7.5 cm になり、収穫時には 9.0~10.1 cm となった。チンゲンサイとホウレンソウも、コマツナ同様に、収穫時に各ポット間に草丈の有意差は認められなかった。

コマツナとホウレンソウについては、投与した農薬による収量への影響が小さく、比較的重量のそろったインカード試料が作成できたと考えられる。一方、チンゲンサイは個体差が大きく、収量に差が認められた。作物の大きさ(草丈)と重量は、農薬成分の残留性に大きく影響すると考えられる。多くの場合、草丈は葉面積と関係性が高い。そのため、草丈に比例して、作物に付着し残留する農薬成分量が増加することが予想される。また、葉菜類の草丈は、収量と高い正の関係を示す。

インカード試料作成の再現性を高めるためには、環境を制御することのできるノイバウエル法が栽培法として適していると考え検討した。その結果、個体差の小さいコマツナとホウレンソウについては、再現性の高いインカード試料

作成への効果が期待された。一方で、チンゲンサイについては、元々の個体差が大きいためか、生育程度のばらつきが大きくなることが確認された。総じてノイバウエル法は、比較的短時間で多くのインカード試料を作成できることから、作物種の特성에応じて、活用すべきだと考えられる。

野外圃場にて栽培したハクサイ、レタス、カブの生育を各農薬の投与区並びに無投与区ごとに観察した。ハクサイの重量(収量)には、各農薬投与区間で大きな差が認められなかった。収量のばらつきは、ハクサイ<レタス<カブの順で小さかった。

農薬の残留性や分析に影響する可能性を考えると、必ずしもというわけではないが、目的外の農薬残留物を含まないインカード試料を作成あるいは入手することが理想である。つまり、意図する農薬以外の農薬を可能な限り投与せずに栽培することが、理想的なインカード試料の作成には必要ということになる(現実的には、除草や防虫等の用途において、同一の分析対象化合物が生じないことの保証を条件に、検討対象外の農薬が使用される場合はある)。制御された環境下で作成できるノイバウエル法と野外圃場での栽培法の双方の特徴を栽培する作物の特徴と合わせて考慮し、引き続きインカード試料の作成について検討していく必要がある。

## 2. 作成したインカード試料(コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ)における各農薬残留物濃度

検討した全ての農薬の総投与量は、コマツナを対象とした場合に最も多く、次いでチンゲンサイ、ホウレンソウの順であった。

公示されている分析法により、作成した各インカード試料を分析した結果、個別分析法により得られる値が一斉分析法により得られる値に比べて高値になる傾向が明らかとなっているが、これは分析法の性能によるものと考えられる。分析法の性能による分析値への影響については、研究課題 2 において詳解する。

インカード試料作成の観点から考察すれば、分析用試料は同一作物の複数個体を合一し均質化した試料であるため、個体の大きさ(収量)やポットごとの農薬投与量のばらつきといった要素は、分析値には反映されない。コマツナ、チンゲンサイ、ホウレンソウに対する各農薬の総投与量を比較すると、ホウレンソウに対する総投与量が 4 種の農薬の全てについて最も少ない。しかしアゾキシストロビン、ピリダリル、メタフルミゾン E 体の残留濃度は、3 種の作物中最も高値となった。このことは作物の形状等により個体への付着量が違うことや、植物種の生理機能としての代謝率(分解率)が異なる可能性を示すと考えられる。

## 研究課題 2. 近年国際的に求められているリスク管理のための新規分析手法の開発と国内導入に関する研究

### A. 研究目的

現在わが国では、農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出拡大が図られている。そのための方策の 1 つとして、農産品等に含まれる農薬残留物の量が輸出先国において設定された MRL に適合することまた、MRL が設定されていない場合等には必要とされるデータを科学的根

拠として示し、MRL の設定を申請(インポートトレランス申請)することが挙げられている。国際標準となる MRL の設定あるいはインポートトレランス申請には、農薬残留物濃度を示すデータ(作物残留試験データ)等の他に、規制等の目的において使用することができる簡易で迅速な分析法も求められる。しかし、

これまでのわが国においては、QuEChERS 法等の簡易で迅速な分析法の規制目的での使用に関して十分な検証が行われておらず、国産農産品等の輸出促進における障壁の1つになる可能性がある。

本研究では、国際標準の MRL 設定については国産農産品等の輸出促進に資する研究として、QuEChERS 法の厳密な性能評価、国内残留実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証、国際的な残留濃度データのデータベース化について検討した。以下、検討課題ごとに目的を示す。

#### **A-1. QuEChERS 法の厳密な性能評価**

近年、農薬残留物の簡易で迅速な分析法として QuEChERS 法が開発された。QuEChERS とは、Quick(迅速)、Easy(簡単)、Cheap(安価)、Effective(効率的)、Rugged(頑健)、Safe(安全)の混成語であり、農薬残留物の分析に求められる様々な要件を満たす分析法として期待されている。QuEChERS 法は、農薬残留物の規制分野において、国際的にも急速に認められつつある。また、規制のための分析法としてだけでなく、作物残留試験データの取得にも利用され始めている。

国産農産品の輸出促進の観点からは、国際標準の MRL 設定またインポ

ートトレランス申請に備え、QuEChERS 法の適用可否を明らかにしておくことが重要である。また国内においても、QuEChERS 法の利用が検討され始めているが、公的に示されてきた従来の分析法(公示分析法)との比較も含めた厳密な性能評価が最重要課題とされている。

そこで本研究では、代表的な手法として特定した QuEChERS 法を対象とし、インカード試料の分析を通じて従来の分析法との比較も行いつつ、厳密な性能評価を行うことを目的とした。

#### **A-2. 残留物実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証**

農業に必要な最小量の農薬の使用が、MRL 設定の前提になる。この最小量の農薬を使用した結果として農産品に生じる残留物濃度を許容するための指標値が MRL である。農業に必要な農薬の最小量は、その国や地域の気候や病害虫等の発生により異なる。そのため、設定された MRL の値が国により異なる場合もあるが、科学的根拠を示すことで合理性が認められる。

農産品等の輸出先国において当該農産品等を対象とした MRL が設定されていた場合、基本的には、その MRL への適合を確実にすることに

なる。しかし、先述のとおり、当該国における農薬の使用基準や、農薬登録が無く一律設定が背景になる場合には、設定された MRL の値がわが国の農業により達成可能な値に比べ低くなる可能性がある。そのような場合に、わが国の MRL には適合しても、当該国では不適合になることも想像される。本研究では、そのように想像される事態が実際に発生する可能性の検証を目的として、国内流通する農産品等の残留濃度データを対象に、海外 MRL への適合度を検証した。

### A-3. 国際的な残留物濃度データのデータベース化

MRL の導出では、適正農業規範 (GAP) に沿って登録された使用基準に従い農薬を投与した試験(作物残留試験)を行い、本試験により取得された実際の残留物濃度データ(作物残留試験データ)を、合意された方法論(OECD MRL calculator を使用する方法論)により解析する。この MRL 導出に使用する残留物濃度データ数が多いほど、可能性のある残留物濃度をより精確に推定することができる。現時点では国際的な規定はないが、JMPR の評価書や FAO マニュアル (FAO Plant production and protection paper 225 「Submission and evaluation of pesticide residues data for the

estimation of maximum residue levels in food and feed」)を見ると、主要な作物に関しては 8 データ以上が求められていると理解することができる。わが国においても、農薬登録に関する要求事項の最近の改訂(農薬の登録申請において提出すべき資料について、平成 31 年 3 月 29 日付け 30 消安第 6278 号農林水産省消費・安全局長通知)により、主要作物については 6 例以上の作物残留試験データが要求されるようになった。しかし、要求されるデータが取得困難である場合や、今後の MRL の見直しにおいて新たな作物残留試験の実施が困難になる場合等に備えて、既存データの活用検討を進めることは有益である。

本研究では、上記 MRL の設定に活用可能な既存データとして、JMPR が評価書において公開している諸外国で実施された作物残留試験のデータに着目し、それらを活用し易くすることを目的として、データベース化を検討した。

## B. 研究方法

### B-1. QuEChERS 法の厳密な性能評価

#### B-1-1. 試薬等

##### B-1-1-1. 標準品

・アゾキシストロビン標準品:純度 99.8%(富士フィルム和光純薬製)

- ・ピリダリル標準品：純度 99.5%(富士フィルム和光純薬製)
- ・ペンチオピラド標準品：純度 98.2%(Supelco 製)
- ・メタフルミゾン(*E*-異性体)標準品：純度 99.0%(富士フィルム和光純薬製)
- ・メタフルミゾン(*Z*-異性体)標準品：純度 99.2%(富士フィルム和光純薬製)
- ・メタフルミゾン代謝物 D 標準品：純度 99.4%(富士フィルム和光純薬製)

#### B-1-1-2. 試薬

- ・アセトン：残留農薬試験用(関東化学製)
- ・アセトニトリル、メタノール：高速液体クロマトグラフ用(関東化学製)
- ・塩化ナトリウム、ギ酸、酢酸アンモニウム：試薬特級(関東化学製)
- ・くえん酸三ナトリウム二水和物、無水硫酸マグネシウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬製)
- ・くえん酸水素二ナトリウム 1.5 水和物：和光一級(富士フィルム和光純薬製)

#### B-1-1-3. 試液の調製

- ・0.1 vol%ギ酸：ギ酸 1 mL に水を加えて 1000 mL とした。
- ・1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：酢

酸アンモニウム 15.43 g を水に溶解し 200 mL とした。

- ・2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液：1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 2 mL に水を加えて 1000 mL とした。

#### B-1-1-4. 標準溶液の調製

##### 1)標準原液の調製

- ・アゾキシストロビン：アゾキシストロビン標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容全量フラスコに入れた。アセトンを加えて溶解した後定容し、これをアゾキシストロビン標準原液(500 mg/L)とした。
- ・ピリダリル及びペンチオピラド：ピリダリル標準品 25 mg 及びペンチオピラド標準品 20 mg を精密に量り、以下同様に調製し、ピリダリル標準原液(500 mg/L)及びペンチオピラド標準原液(400 mg/L)とした。
- ・メタフルミゾン：メタフルミゾン(*E*-異性体)標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容全量フラスコに入れた。アセトニトリルを加えて溶解した後定容し、これをメタフルミゾン(*E*-異性体)標準原液(500 mg/L)とした。メタフルミゾン(*Z*-異性体)標準品及びメタフルミゾン代謝物 D 標準品各 25 mg を精密に量り、以下同様に調製し、メタフルミゾン(*Z*-異性体)標準原液(500 mg/L)及びメタフルミゾン代謝物 D 標準原液(500 mg/L)とした。

## 2)希釈用混合標準溶液の調製

各標準原液について、500 mg/L 溶液はその 2 mL、400 mg/L 溶液はその 2.5 mL を精密にとり、それぞれアセトニトリルを用いて正確に 50 mL に定容し、希釈用混合標準溶液(50 mg/L)とした。設計した検量線に設定した検量点の濃度になるよう、希釈用混合標準溶液を適宜希釈し、検量線用混合標準溶液を調製した。

### B-1-2. 装置

・粉砕攪拌機：

ブリクサー(BLIXER-3D)

[エフ・エム・アイ製]

・高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)

機種：LC部；Nexera X2(LC30-AD)

[島津製作所製]

MS部；LC/MS-8050

[島津製作所製]

解析ソフト：LabSolutions LCMS

[島津製作所製]

カラム：InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

[ジーエルサイエンス製]

カラム温度：40 °C

### B-1-3. 分析用試料の調製

#### B-1-3-1. インカード試料の場合

##### 1) コマツナ及びチンゲンサイ

インカード試料(有姿の作物)を作物種ごとに合一し、食品衛生法に基づき実施する検査に規定された手順(以下「検査手順」という)に従い、細切混合した。細切混合した試料(以下「アグリゲート試料」という)を、ほぼ等分量になるよう 20 分割した。20 個の分割試料から 10 個を無作為に抜き取り合一することで再アグリゲート試料 1 を、残りの 10 個を合一することで再アグリゲート試料 2 を調製した。再アグリゲート試料 1 を再度検査手順に従い細切混合し、これを公示分析用試料とした。再アグリゲート試料 2 は、再度検査手順に従い細切混合した後、さらに、ほぼ等分量になるよう 20 分割した。20 個の分割試料から 10 個を無作為に抜き取り合一することで QuEChERS 用試料 1 とした。残り 10 個の分割試料を合一し凍結粉砕等を行い、QuEChERS 用試料 2 を調製した。

##### 2) ホウレンソウ

インカード試料(有姿の作物)を合一し、検査手順に従い細切混合することでアグリゲート試料を調製した。アグリゲート試料をほぼ等分量で 10 分割した。10 個の分割試料から 5 個を無作為に抜き取り合一することで再アグリゲート試料 1 を、残りの 5 個を合一することで再アグリゲート試



料 2 を調製した。再アグリゲート試料 1 を再度検査手順に従い細切混合した試料を公示分析用試料とした。再アグリゲート試料 2 は、再度検査手順に従い細切混合した後さらに、ほぼ当分量で 8 分割した。8 個の分割試料から 4 個を無作為に抜取り合一して QuEChERS 用試料 1 とした。残り 4 個の分割試料を合一し、凍結粉砕等を行い、QuEChERS 用試料 2 を調製した。

### 3)QuEChERS 用試料 2 調製のための追加操作(凍結粉砕等)

粉砕攪拌機でドライアイスを適量粉砕し、付属容器を冷却した。この容器に試料の体積の約 2~5 倍の粉砕済ドライアイスを入れた後、細切混合した試料を入れ、さらに粉砕済ドライアイスを少量加え、粉砕した。凍結粉砕した試料を別の容器に移し、蓋を少し開けた状態で-30℃の冷凍庫内に 1 日以上保存し、ドライアイスを揮散した。

#### B-1-3-2.管理用試料の場合

適正な分析操作等が行われたことを確認する目的から、管理用試料を調製し、インカード試料と併行条件下で分析した。管理用試料の調製方法は以下の通りである。

##### 1)コマツナ及びチンゲンサイ

B-1-4-1 に挙げる分析対象化合物が検出されないことをあらかじめ確認した有姿のコマツナあるいはチンゲンサイを、検査手順に従い細切混合した。この細切混合試料 400 g にアゾキシストロビン、ピリダリル、メタフルミゾン(*E*-異性体)、メタフルミゾン(*Z*-異性体)及びメタフルミゾン代謝物 D の各標準原液(500 mg/L)をそれぞれ 2 mL、ペンチオピラド標準原液(400 mg/L)を 2.5 mL 添加しよく混合し 30 分間放置した。放置後、インカード試料の場合と同様に操作した。この一連の調製操作により、アグリゲート試料 1 並びに 2 及び、QuEChERS 用試料 1 並びに 2 にそれぞれ対応する管理用試料を調製した。管理用試料における各分析対象化合物の名目上の濃度は、2.5 mg/kg となる。

##### 2)ホウレンソウ

コマツナやチンゲンサイと同様に、分析対象化合物が検出されないことをあらかじめ確認した有姿のホウレンソウを、検査手順に従い細切混合した。この細切混合試料 200 g にアゾキシストロビン、ピリダリル、メタフルミゾン(*E*-異性体)、メタフルミゾン(*Z*-異性体)及びメタフルミゾン代謝物 D の各標準原液(500 mg/L)をそれぞれ 0.4 mL、ペンチオピラド標準

原液(400 mg/L)を 0.5 mL 添加しよく混合し 30 分間放置した。放置後、インカード試料の調製と同様に操作した。この一連の調製操作により、アグリゲート試料 1 並びに 2 及び、QuEChERS 用試料 1 並びに 2 にそれぞれ対応する管理用試料を調製した。管理用試料における各分析対象化合物の名目上の濃度は、1 mg/kg となる。

#### **B-1-3-3.凍結保存安定性試験用試料の場合**

凍結保存期間中の分析対象化合物の安定性を検証する目的で、凍結保存安定性試験を実施した。検査手順に従い細切混合したホウレンソウ 20 g に対し、各分析対象化合物の混合標準溶液(50 mg/L)を 0.2 mL 添加しよく混合することで凍結保存安定性試験用試料は調製した。調製した試料を-30℃に保存し、調製後(0 日目)また、5 日目及び、10 日目に分析した。

#### **B-1-4. 分析**

##### **B-1-4-1. 分析対象化合物**

オクタノール・水分係数(logPow)を指標として脂溶性の異なる農薬を選定し、本研究で使用したインカード試料の作成に用いた。インカード試料の作成方法については、加藤による分担研究報告書を参照のこと。インカード試料に残留物とし

て含まれることが予想され、よって分析対象とした化合物は、アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)、メタフルミゾン(*Z*-異性体)、メタフルミゾン代謝物 D の計 6 化合物である。

#### **B-1-4-2. 分析法**

##### **B-1-4-2-1. 測定用溶液の調製**

##### **1)公示一斉分析法：LC/MSによる農薬等の一斉分析法**

試料 20.0 g(ホウレンソウは 10.0 g)にアセトニトリル 50 mL を加えホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 20 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL として抽出液とした。抽出液を 0.5 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL(ホウレンソウは 25 mL)に定容して測定用溶液とした。アゾキシストロビンの分析ではさらに、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL に定容して測定用溶液とした。ペンチオピラドの分析ではさらに、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL に定容して測定用溶液とした。

再アグリゲート試料 1 に相当する管理用試料の分析時には、50 mL に定容した溶液を 1 mL(ホウレンソウ

は 2.5 mL)分取し、アセトニトリルで 5 mL に定容して測定用溶液とした。

## 2)公示個別分析法：アゾキシストロビン分析法、ピリダリル分析法、ペンチオピラド分析法及びメタフルミゾン分析法

試料 20.0 g(ハウレンソウは 10.0 g) にアセトン 100 mL を加えホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物に、アセトン 50 mL を加えてホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL として抽出液とした。メタフルミゾン代謝物 D の分析では、抽出液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL(ハウレンソウは 25 mL)に定容して測定用溶液とした。アゾキシストロビン、ピリダリル及びメタフルミゾン(Z-異性体)の分析では、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL に定容して測定用溶液とした。ペンチオピラド及びメタフルミゾン(E-異性体)の分析では、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL に定容して測定用溶液とした。

再アグリゲート試料 1 に相当する管理用試料の分析時には、50 mL に定容した溶液を 1 mL(ハウレンソウは 2.5 mL)分取し、アセトニトリルで

5 mL に定容して測定用溶液とした。

## 3)QuEChERS 法

試料 10 g(ハウレンソウは 5 g)にアセトニトリル 10 mL を加え 1 分間激しく振とうした。無水硫酸マグネシウム 4 g、塩化ナトリウム 1 g、くえん酸三ナトリウム二水和物 1 g 及び、くえん酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g を加え、1 分間激しく振とうした。3000 rpm で 5 分間遠心分離した後のアセトニトリル層から 1 mL 分取してアセトニトリルで 25 mL に定容した。

アゾキシストロビン、ピリダリル及びメタフルミゾン(Z-異性体)の分析では、25 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL に定容して測定用溶液とした。ペンチオピラド及びメタフルミゾン(E-異性体)の分析では、25 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL に定容して測定用溶液とした。メタフルミゾン代謝物 D の分析では、25 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL(ハウレンソウは 10 mL)に定容して測定用溶液とした。

QuEChERS 用試料に相当する管理用試料の分析時には、25 mL に定容した溶液を 1 mL(ハウレンソウは 2.5 mL)分取し、アセトニトリルで 5 mL

に定容して測定用溶液とした。

#### B-1-4-2-2. 測定条件

1)アズキシストロビン及びメタフルミゾン代謝物 D の LC-MS/MS 操作条件

移動相：A 液；2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

B 液；メタノール

A 液：B 液(30：70)

流量：0.2 mL/min

注入量：2  $\mu$ L

コリジョンガス：アルゴン

2)ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)の LC-MS/MS 操作条件

移動相：A 液；2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

B 液；メタノール

A 液：B 液(20：80)

流量：0.2 mL/min

注入量：2  $\mu$ L

コリジョンガス：アルゴン

3)ピリダリルの LC-MS/MS 操作条件

移動相：A 液；0.1 vol% ぎ酸

B 液；メタノール

A 液：B 液(5：95)

流量：0.2 mL/min

注入量：2  $\mu$ L

コリジョンガス：アルゴン

#### B-1-4-2-3. 検量線の作成

分析時ごとに、検量線用混合標準溶液を測定して、各分析対象化合物の重量とピーク面積から検量線(最小二乗法)を作成した。いずれの検量線についても、決定係数は $\geq 0.999$ となった。

#### B-1-4-3. 濃度の計算

各測定用溶液を LC-MS/MS に注入し計測されたピーク面積から、検量線を用いて各分析対象化合物の重量を逆推定後、次式に従い試料における濃度を算出した。

##### 1)コマツナ及びチンゲンサイの分析時

B-1-4-2-1. に示した測定用溶液の調製方法の違いに応じて、以下 3 通りの計算式を試料における各化合物濃度の算出に使用した。

・式 1:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng) $\times 50$  mL/2  $\mu$ L $\times 100$  mL/0.5 mL $\times$ 希釈率 $\times 1/20$  g

・式 2:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng) $\times 50$  mL/2  $\mu$ L $\times 200$  mL/1 mL $\times$ 希釈率 $\times 1/20$  g

・式 3:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng) $\times 20$  mL/2  $\mu$ L $\times 10$  mL/1 mL $\times 25$  mL/1 mL $\times$ 希釈率 $\times 1/10$  g

##### 2)ハウレンソウの分析時

B-1-4-2-1. に示した測定用溶液の

調製方法の違いに応じて、以下 3 通りの計算式を試料における各化合物濃度の算出に使用した。

・式 1:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×25 mL/2 μL×100 mL/0.5 mL×希釈率×1/10 g

・式 2:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×25 mL/2 μL×200 mL/1 mL×希釈率×1/10 g

・式 3:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×10 mL/2 μL×10 mL/1 mL×25 mL/1 mL×希釈率×1/5 g

## B-2. 残留物実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証

厚生労働省医薬・生活衛生局食品基準審査課が収集した農薬残留物の検査結果から、国内産食品を対象としたとして報告されたデータを抜き出し、海外政府により設定されている MRL と比較した。2013 年から 2017 年までに取得されたデータを対象に解析した。

海外政府により設定されている MRL は、農林水産省が実施した「輸出環境整備推進事業(主要国・地域の残留農薬基準値調査事業)」報告書並びに、諸外国における残留農薬基準値に関する情報の品目別残留農薬基準値 ([https://www.maff.go.jp/j/shokusan/export/zannou\\_kisei.html](https://www.maff.go.jp/j/shokusan/export/zannou_kisei.html)) から引用した。

ここには、13 種類の農作物(コメ、りんご、ぶどう、もも、なし、かんきつ類、温州みかん、いちご、かき、メロン、ながいも、かんしょ、茶)に対して、17 の国・地域(日本、Codex 委員会、香港、台湾、韓国、中国、シンガポール、マレーシア、インドネシア、タイ、ベトナム、米国、カナダ、オーストラリア、ニュージーランド、EU、ロシア、アラブ首長国連邦)が設定する MRL が調査されている。

本年度の研究では、対象とする農産品にいちごを選択し、国産いちごの農薬残留物検査データと上記国・地域において設定されている MRL とを比較した。いちごを対象に MRL 設定されている農薬は 287 種あり、このうち検査されていた農薬は 235 種、検査されていない農薬は 52 種であった。

台湾においては、MRL 設定されていない残留物は不検出とされている。シンガポールは、Codex 委員会が設定する MRL を自国の MRL として採用しており、Codex 委員会が MRL を設定していない残留物は含まれてはならないとされている。ベトナムも同様に、Codex 委員会が設定する MRL を自国の MRL として採用しており、Codex 委員会が MRL 設定していない農薬が残留する食品は輸入を認めないとされている。タイにおい

ては、MRLとして不検出であることが規定されている農薬がある。米国並びにオーストラリアは、MRL設定されていない残留物は不検出としている。以上、多数の国が実施する農薬残留物規制に、不検出とする規定が含まれている。しかし、これら不検出として規定された残留物を分析対象化合物とする分析法の定量下限値(LOQ)あるいは検出下限値(LOD)が不明である。そのため不検出規定の場合に検査データと比較する指標値の基本を、0.005 mg/kgとすることにした。この値は、Codex委員会におけるMRL設定において、分析法のLOQ未満の作物残留試験データしか得られなかった場合にデフォルトとされる0.01 mg/kgの1/2の値である。しかしMRLとしてより低い値の設定があることが確認された場合には、該当するMRLの1/2の値を指標とした。

分析法の真の性能あるいは証明されている性能によっては、検査結果としては不検出と判断されるが、実際には残留物を含んでおり場合によってはその濃度がMRLを超過していることも考えられる。例えば、MRLに設定された値よりも高いLODの分析法で分析すれば、検査における判定は不検出となるが、より低いLODの分析法で分析すれば、実際に

はMRLを超過していたことが明らかになる可能性もある。解析した検査データには、LOQの情報が付随していた。そこでこのLOQの情報を利用し、その1/2の値が分析結果として得られたことを仮定したMRLとの比較も行った。

### B-3. 国際的な残留物濃度データのデータベース化

作物残留試験により得られた農薬残留物濃度の国際的なデータとして、JMPRが作成する評価書(JMPR Evaluations)によって公開されているデータに着目した。

1993年以降に発行されたJMPR Evaluationsは、FAOのウェブサイトから入手可能である。本研究ではそのうち2018年に発行されたJMPR Evaluationsを入手した。残留物濃度データの報告のされ方は、評価者によってすなわち農薬によってある程度の多様性を有するため、まず始めに主要情報の欠損を防いで残留農薬データを整理するための様式(データベース化のための様式)について検討した。その後、JMPR Evaluationsからのデータ抽出と様式を使用した整理を実際に行い、データベース化を試行した。

### C. D. 結果及び考察

## **CD-1. QuEChERS 法の厳密な性能評価**

### **CD-1-1. 結果**

#### **管理用試料の分析**

インカード試料の分析時に、分析値の品質保証を目的として管理用試料を分析した。

#### **農薬残留物の安定性の評価**

本研究で使用したインカード試料は、2019年の秋から冬にかけて採取され、試験所に送付するまでの期間は、有姿の状態で凍結保存(-30°C以下)された。試験所送付後に分析用試料として調製され、-30°C以下の条件で保存された。

ここでは、分析用試料として調製されてから分析に供されるまでの期間をシミュレートして、農薬残留物の安定性を評価した。調製した凍結保存安定性試験用試料を、インカード試料と同一の保存条件(-30°C以下)で保存した。保存後、0日、5日及び10日目に保存試料の一部を取り出し、分析した。

#### **インカード試料の分析を通じた**

#### **QuEChERS 法の性能評価**

公示分析法2種(公示一斉分析法及び公示個別分析法)及び、QuEChERS法によりインカード試料を分析した。QuEChERS法により分析する試料の調製方法として、公示分析法と共通

する細切混合の方法(QuEChERS用試料1)とさらに凍結粉碎する方法(QuEChERS用試料2)を検討した。分析する試料の点数は5点を基本としたが、作成されたインカード試料の量の制限を踏まえ、チンゲンサイ及びホウレンソウ試料を対象とした公示分析法による分析点数は3点とした。

### **CD-1-2. 考察**

インカード試料の使用は、本研究のキーファクターの1つである。日常的に行われる分析法の性能評価では、実行可能性を踏まえて添加試料が使用される。しかし、分析対象化合物の検出が認められない試料(コントロール試料)に分析対象化合物の標準品を添加して調製する添加試料には、農産品における農薬残留物の存在状態が正確に反映されていない可能性がある。例えば、通常の作物栽培において農薬が投与された場合には、植物による代謝の結果として農産品の成分であるタンパク質や糖とのコンジュゲートが形成される場合がある。しかし添加試料では、これらコンジュゲートを再現することができないと考えられる。また農薬等の転流や浸透移行の結果として、組織あるいは細胞によって農薬残留物の濃度に異なりが生じる可能性がある

が、添加試料においてその異なりを再現することは難しい。

日常的な分析法の性能評価における添加試料使用の前提は、評価対象となる分析法の抽出力に疑問がないことである。残留物がコンジュゲート等を形成していたとしても、それらを抽出するために必要な物理化学的な能力(熱や溶媒の極性等)は十分であることが仮定される。明確に意識されることは少ないかも知れないが、このことを仮定とするからこそ、添加試料の分析結果から性能パラメータ(回収率や精度)を推定し評価することができる。

本研究においては、国際標準の MRL 設定やインポートトレランス申請に必要であることから、従来の分析法の性能とも比較しながら、QuEChERS 法の性能を厳密に評価することを目的とした。この厳密な性能評価には、インカード試料の分析が必要である。しかし、本研究は正式には 2019 年の 11 月に開始され、研究終了期限は 2020 年 3 月であった。そのため、インカード試料作成に必要な、作物栽培期間を十分に設けることはできなかった。また、適切なインカード試料を作成するための作物栽培管理方法の検討も不十分とならざるを得なかった。そのため、本研究に使用することのできるインカード

試料は 3 種の葉菜類に限定されまた、その量も十分ではなく、変則的な分析計画を採用せざるを得なかった。今後の研究は、分析法の性能を評価するために、適切な作物種並びに量の要件を満たしたインカード試料の作成をまず検討した上で進める予定である。

### 管理用試料の分析

本研究で使用したインカード試料の作成では、分析法の性能評価が可能な程度に残留物濃度が高値になることを期待して、過剰量の農薬を投与し収穫までの期間を短くした。残留物濃度が高値になることが期待されるインカード試料から得られる分析値の品質保証を目的としたため、管理用試料における残留物濃度も、意図的に相当程度高くなるように設定した。具体的には全分析対象化合物を通じて、コマツナとチンゲンサイの管理用試料では 2.5 mg/kg、ハウレンソウの管理用試料では 1.0 mg/kg の濃度になるよう設定し調製した。

アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)の回収率は、全ての管理用試料と分析法の組合せを通じて 91~111% の範囲に含まれた。これらの結果から、試料調製手順を含む分析が適正



に実施されていることが確認され、インカード試料から得られた分析結果を解析する上で問題のないことが判明した。

管理用試料を 2 併行分析した結果ではあるが、アゾキシストロビン及びペンチオピラドを対象とする公示一斉分析法と個別分析法により得られる値には、若干大きな乖離が認められた。いずれの分析対象化合物の場合にも、個別分析法の回収率が一斉分析法の回収率に比べ約 10%高く、より 100%に近い値となっている。2 つの分析法の回収率は 70~120%の範囲に含まれ国が設定する分析法の性能規準を満たしているため、食品衛生法下で実施される検査に使用することは妥当である。しかし一方で、これら 2 つの分析法により同一試料を分析した場合には、分析値に上記の乖離が生じる可能性があることについて、留意すべきであろう。個別分析法は各分析対象化合物により特化した分析法として設計され、精製効果も高く、より高い性能を達成しているものと考察される。そこで本研究におけるインカード試料の値付けには、個別分析法により得られた結果を用いることとした。

本研究において選定した分析対象化合物のうち、メタフルミゾン代謝物 D については、検討した試料と分

析法との組合せを通じて、回収率が 19%~85%と大きく異なる結果となった。チンゲンサイを公示分析法により分析した場合にのみ、70%を超える回収率(85%)が得られているが、その他の試料と分析法との組合せから得られた回収率は 70%を下回っている。2 併行分析結果はよく一致しているが、比較的類似したマトリクスを持つと考えられる葉菜類の間、特にコマツナとチンゲンサイの間でも回収率が大きく異なる。実験計画上、取得された分析値の数が少ないため結論することはできないが、評価にあたり留意する必要性が示された。

### 農薬残留物の安定性の評価

保存した分析用試料中での農薬残留物の安定性を評価するために、細切混合したハウレンソウをマトリクスとした添加試料をインカード試料と同一条件(-30℃)で保存後、0 日、5 日及び 10 日目に分析した。その結果、アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)の分析値は顕著に変化せず、保存開始後 10 日目の残存率は 97%以上であった。以上の結果から、インカード試料を分析用試料として調製した後の保存により、残留物濃度に顕著な変化がないことが確認された。一方、

メタフルミゾン代謝物 D の分析値は、保存期間を通じて大きく減少傾向にあり、残存率は、5 日目で 46%、10 日目には 35%となった。そのため、インカード試料中のメタフルミゾン代謝物 D の分析は実施するが、その結果を評価しないことを決めた。

### インカード試料の分析を通じた QuEChERS 法の性能評価

先述の通り、管理用試料の分析結果に基づく考察を踏まえ、公示個別分析法により得られた分析結果によって、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのインカード試料における各残留物濃度を値づけした。ただし、メタフルミゾン代謝物 D を除く。各インカード試料における残留物濃度の付与値は以下の通りである。

- ・アゾキシストロビン：コマツナ;7.48 mg/kg、チンゲンサイ;5.42 mg/kg、ホウレンソウ;14.5 mg/kg。
- ・ピリダリル：コマツナ;8.22 mg/kg、チンゲンサイ;7.26 mg/kg、ホウレンソウ;9.13 mg/kg。
- ・ペンチオピラド：コマツナ;31.6 mg/kg、チンゲンサイ;37.7 mg/kg、ホウレンソウ;22.6 mg/kg。
- ・メタフルミゾン(E-異性体)：コマツナ;37.6 mg/kg、チンゲンサイ;26.1 mg/kg、ホウレンソウ;41.1 mg/kg。
- ・メタフルミゾン(Z-異性体)：コマツ

ナ;13.8 mg/kg、チンゲンサイ;9.42 mg/kg、ホウレンソウ;12.4 mg/kg。

値付けしたインカード試料は、検査手順に沿って細切混合試料(QuEChERS 用試料 1)及びさらに追加操作をして凍結粉碎試料(QuEChERS 用試料 2)として調製し、それぞれ QuEChERS 法に従い分析した。以下、分析対象化合物ごとに結果について考察する。

#### アゾキシストロビン

コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのいずれが試料となる場合であっても、QuEChERS 用試料 1 及び 2 のそれぞれから付与値に近い分析値が得られた。QuEChERS 用試料 1 に比較して、わずかではあるが QuEChERS 用試料 2 から得られる分析値が高値になる傾向が観察された。

#### ピリダリル

コマツナとチンゲンサイから QuEChERS 法により得られた値は、付与値に比べて若干低値となった。特に細切混合試料(QuEChERS 用試料 1)の分析値は低く、それらの付与値比率は 84%(コマツナ)と 78%(チンゲンサイ)となった。凍結粉碎試料(QuEChERS 用試料 2)から得た分析値は QuEChERS 用試料 1 から得た分析値に比べより付与値に近く、付与値比率は 95%(コマツナ)と 86%(チンゲンサイ)となった。付与値は細切混合

試料を公示個別分析法により分析した値に基づいている。使用した分析値の数が十分ではないため、付与値の確からしさをより高めることも必要である。一方で、コマツナ(チンゲンサイ)とピリダリル残留物の組合せについては、QuEChERS法の抽出力が公示個別分析法の抽出力に比べて低く、この抽出力の差が試料の凍結粉碎によって見かけ上補われている結果であると解釈することもできるだろう。分析法の性能としては顕著な差ではないが、QuEChERS法の特性を明らかにする上では、今後開発されるインカード試料を用いた検討においても、注視すべき現象である。なお、ハウレンソウが基材のインカード試料からは付与値に近い値(对付与値率として96%と101%)が得られている。QuEChERS用試料1に比較して、わずかではあるがQuEChERS用試料2から得られる分析値が高値になる傾向は、アゾキシストロビンと同様である。

#### ペンチオピラド

コマツナ、チンゲンサイ及びハウレンソウのいずれが試料となる場合であっても、QuEChERS用試料1及び2のそれぞれから付与値に近い分析値が得られた。先に考察した2つの農薬同様、QuEChERS用試料1に比較して、わずかではあるが

QuEChERS用試料2から得られる分析値が高値になる傾向が観察された。メタフルミゾン

メタフルミゾンE体及びZ体ともに、コマツナ、チンゲンサイ及びハウレンソウのいずれが試料となる場合であっても、QuEChERS用試料1及び2のそれぞれから付与値に近い分析値が得られた。

メタフルミゾンの食品衛生法食品規格に基づく基準値は、農産物にあつてはメタフルミゾン(E体)、メタフルミゾン(Z体)及び代謝物Dをメタフルミゾンに換算したものの和とされていることから、保存安定性の観点から適正な分析値を得ることができないことが明らかとなった代謝物Dを除くE体及びZ体の分析値を合算した。その結果、合算値も付与値に近い値となることが確認された。Z体に比べE体の濃度が2~3倍程度高いため、合算値への寄与も当然高くなる。保存安定性の低さが明らかとなったため確実とは言えないが、インカード試料から得られた代謝物Dの濃度は、E体及びZ体の濃度の1/100程度であり、合算値への寄与は極めて小さいと考えられる。

先に考察した農薬と同様に、QuEChERS用試料1に比較して、わずかではあるがQuEChERS用試料2から得られる分析値が高値になる傾

向が観察された。

### CD-1-3. まとめ

葉菜類におけるアゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド及びメタフルミゾンの残留物を対象に、QuEChERS 法の性能の厳密な評価を試みた。

公示個別分析法の分析結果に基づき、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのインカード試料におけるアゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)濃度の値付けをした。そのうえで、公示された検査手順に含まれる細切混合法と、凍結粉碎法により分析用試料を調製し、QuEChERS 法により分析した。その結果、保存安定性が低いことが明らかとなったメタフルミゾン代謝物を除き、付与値に近い分析値(对付与値率；86%~110%)が得られることが明らかとなった。また、全てのマトリクスと分析対象化合物の組合せを通じて、分析用試料の調製方法として、細切粉碎に比べ凍結粉碎を用いた場合に、分析値がより高値になる傾向が見られた。

今後、物理化学的特性の異なる農薬と異なるマトリクスを持つ作物との組合せ数を増加させる等してより詳細な検討を重ねることにより、

QuEChERS 法をインポートトレランスにおいて諸外国に示すことが可能になると同時に、わが国における国際標準の MRL 設定や、規制のために用いられる 1 つの分析法としての課題解明にも大きく貢献するものと考ええる。

### CD-2. 残留物実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証

国産のいちごにおける農薬残留物の濃度が、海外政府が設定した MRL の値を超過する可能性のある検査件数を推定した。ただし、国内登録された農薬の使用基準に沿って農薬が使用されていたのであろうことには、あらかじめ言及しておく。

2013 年~2017 年にかけてわが国において実施された検査において、国産いちごにおける農薬残留物の濃度が、海外政府が設定した MRL の値を超過した数が 10 件以上の農薬は、アセタミプリド、イミダクロプリド、エトキサゾール、クレソキシムメチル、ジフェノコナゾール、シフルフェナミド、シメコナゾール、チアクロプリド、テトラジホン、テブフェンピラド、トリフルミゾール、フェナリモル、フルフェノクスロン、プロシミドン、メパニピリム、ルフェヌロンであった。国内検査の結果としては不検出と判断されるが、設定されている

LOQ の 1/2 の値が MRL を超過した数が 10 件以上の農薬は、BHC、DDT、アクリナトリン、アトラジン、アラクロール、アルドリン及びディルドリン、イソキサチオン、ウニコナゾール-P、エチオン、エトリジアゾール、エンドスルファン、エンドリン、オキサジキシル、オキサミル、カズサホス、カルフェントラゾンエチル、カルボフラン、キナルホス、キノキシフェン、キノメチオナート、キントゼン、クレソキシムエチル、クロピラリド、クロマゾン、クロルピリホスメチル、クロルフェナピル、クロルフェンビンホス、クロルプロファム、シアノホス、ジエトフェンカルブ、シハロトリン、シフルトリン、シプロコナゾール、シペルメトリン、シマジン、シメコナゾール、ジメトエート、テクナゼン、テトラコナゾール、テトラジホン、テブフェンピラド、テフルトリン、テルブホス、トリアジメノール、トリアジメホン、トリアレート、トリデモルフ、トリフルラリン、トルクロホスメチル、ナプロパミド、パラチオンメチル、ビテルタノール、ピリダベン、ピリプロキシフェン、ピリミフェジン、ピリミホスメチル、ピリメタニル、ビクロゾリン、フェナミホス、フェニトロチオン、フェンバレレート、フェンプロピモルフ、ブタミホス、ブプロフェジン、フルシトリネー

ト、フルトラニル、フルバリネート、プロシミドン、プロチオホス、プロモプロピレート、ベナラキシル、ペルメトリン、ペンコナゾール、ペンディメタリン、ホスチアゼート、ホスメット、ホレート、マラチオン、メチダチオン、メトキシクロール、レナシルであった。これらの農薬を対象とした MRL としてわが国が設定する値に比べて、海外政府により設定された値がかなり低い場合がある。実際の残留物の濃度は不明であるが、分析法性能の保証水準が不適切となり、判定の合理性が低下する場合といえる。実際の残留物濃度が MRL の値を下回っていることが前提となるが、適切な LOQ(あるいは LOD。規制上の取扱の整理が必要)をもった分析法を用いて分析しなければ、判定の合理性は低くなる。つまり MRL の値に依じて、その値を下回る濃度を LOD とする分析法を用いて検査することが、相手先国の MRL への適合を証明し輸出するためには必要である。

### CD-3. 国際的な残留物濃度データのデータベース化

JMPR Evaluations により公開された作物残留試験データを整理するに当たり、データベース化後の利用を踏まえ、作成するデータ様式の項目には以下を設定することとした。①

農薬名、②作物名、③実施国名、④実施地域名、⑤実施年、⑥剤型、⑦農薬使用方法の ID、⑧投与回数、⑨投与率、⑩分析部位、⑪投与後日数、⑫残留物、⑬データタイプ、⑭データ(分析結果)、⑮JMPR Evaluations 中での掲載頁、⑯その他の情報。

上記項目のうち、⑦農薬使用方法の ID は、同一の農薬使用方法を特定するための指標として追加した項目である。しかし、作物残留試験ごとのわずかな使用方法の違いを区別したために ID 数が大きくなった。利用可能な作物残留試験データの絞り込みを容易にするためにも、25%の変動範囲にある使用方法には同一 ID をつける等して、さらに整理することを検討できるかも知れない。⑬データタイプは、分析値が報告されている場合、報告されていない場合、LOQ

未満として報告されている場合の 3 通りを識別するために追加した項目である。このデータ様式その他、提供された各国 GAP の情報と上記⑦の農薬使用方法の ID に対応する具体的な農薬使用方法をまとめた表を作成した。

1つの農薬に対して1つのエクセルファイルによりデータは整理した。農薬名をエクセルファイル名としており、解析が必要なデータはエクセルファイル名で検索することができる。アクセス等のソフトウェアについてデータベースを構築することについても考察したが、現状のデータ様式であればエクセルファイルにより区別しファイルを蓄積することでも使用上の不具合は無いと考える。

### 研究課題 3. 輸出可能性が高い農産品における残留物濃度の加工による変化に関する研究

#### A. 研究目的

財務省の令和元年度貿易統計(令和 2 年 4 月 20 日)によると、輸出額は 75 兆 8800 億円、輸入額は 77 兆 1713 億円となっており、輸出から輸

入を差し引いた貿易収支は 1 兆 2913 億円の赤字になっている。わが国は 1981 年から 30 年連続して貿易黒字が続く貿易立国であったが、2011 年の東日本大震災発生を機に貿易赤字

を記録するようになった。農林水産物の輸入額は 9.5 兆円、輸出額 0.9 兆円で、純輸入額が 8.6 兆円にもなり、世界一の農林水産物純輸入国となっている。このような状況を是正するために令和元年度に農林水産物及び食品の促進に関する法律が制定され、令和 2 年 4 月より施行された。本法律の中で、輸出拡大のための課題の 1 つとして「輸出先国の食品安全等の規制への対応」が挙げられている。例えば、国内の農産品等の輸出先国において、該当する品目に農薬等の MRL が設定されていない場合や、設定されていたとしてもその値がわが国において設定されている値に比べ低い場合がこれにあたる。

農薬等の MRL は、第一に農業における必要性を踏まえて設定されるものであるが、農産品等の輸出推進にも大きな影響を与えるため、可能であれば多くの国で受け入れられるよう適切な根拠をもとに設定されるべきである。また場合によっては、生の農産品だけでなく、それらを原料とする農産加工品についても、精密な暴露量の推定や MRL 設定の必要性を検討しなければならない。しかしそのために必要な加工試験は、世界規模で輸出入される主要な農産加工品に関してのみ実施されているのが現状である。

そこで本研究では、わが国からの輸出可能性が高く特有の農産加工品の原料となる農産品を対象とし加工試験を行い、加工係数を算出することを目的とした。具体的課題として、わが国の主要農産品である米を原料としたこめ油の加工係数の算出を取り上げ、本年度は、植物油脂の一般的な製造方法の工程のうち原料から原油までの製造について予備検討を行った。

## B. 研究方法

### 1. 製造環境の確認

本研究では、研究課題 1 で作製したインカード試料の一次加工/または保管を目的としている。そのため、一次加工する製造環境中からの汚染がないこと、試料保管施設の温度が適切であることが求められる。そこで製造環境中の農薬試験及び試料保管用の冷凍庫の温度モニタリングを行った。

### 2. 農薬の分析法

#### 2-1. 試薬

アセトニトリル、ヘキサンは残留農薬試験用濃縮 300 を使用した。メタノールは残留農薬試験用濃縮 300 又は試薬特級を使用した。トルエン、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナ

トリウム、2-プロパノールは試薬特級を使用した。リン酸トリフェニルは和光一級を使用した。超純水はLC/MS用を使用した。1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液は HPLC 用を使用した。

グラファイトカラムは InertSep GC(500mg/20mL)(GL サイエンス製)を使用した。濾紙は ADVANTEC 5A を使用した。

エトフェンプロックス標準品(純度 95%以上)は林純薬工業製を、フルトラニル標準品(純度 98.0%)は富士フィルム和光純薬工業製を、ジノテフラン標準品(純度 99.0%)は富士フィルム和光純薬工業製を使用した。

## 2-2. 試液等

・0.2 mg/mL リン酸トリフェニル：リン酸トリフェニル 100 mg をアセトニトリルで 100 mL に定容し、1 mg/mL リン酸トリフェニルを調製した。この液をアセトニトリルで 5 倍希釈し、0.2 mg/mL リン酸トリフェニルを調製した。

・アセトニトリル/トルエン(3:1)：アセトニトリル 750 mL にトルエン 250 mL を加えて調製した。

・エトフェンプロックス標準原液：エトフェンプロックス 10 mg をアセトンに溶解して 100 mL に定容し、

100 mg/L 溶液を調製した。

・ジノテフラン標準原液：ジノテフラン 10 mg をアセトニトリルに溶解して 100 mL に定容し、100 mg/L 溶液を調製した。

・フルトラニル標準原液：フルトラニル 10 mg をアセトンに溶解して 100 mL に定容し、100 mg/L 溶液を調製した。

・検量線用標準溶液：エトフェンプロックス標準原液、ジノテフラン標準原液及びフルトラニル標準原液各 1 mL をアセトニトリルで 100 mL に定容し、1 mg/L の混合標準溶液を調製した。この液をアセトニトリルで希釈し、0.1 mg/L 混合標準溶液及び 0.05 mg/L 混合標準溶液を調製した。さらに希釈し、1、5、10、25、50 µg/L の混合標準溶液を調製し、検量線用標準溶液とした。

## 2-3. 抽出方法

### 2-3-1. 抽出

ふき取り液全量(9.6 g)に内部標準として 0.2 mg/mL リン酸トリフェニルを 50 µL 加え、アセトニトリル 60 mL、無水硫酸マグネシウム 20 g を入れて、薬さじで軽く攪拌した後、30 分以上静置した。氷冷下で 8,000 rpm、3 分間ホモジナイズした後ろ過し、残渣をアセトニトリル 20 mL で 2 回洗



浄した後、吸引ろ過を行い、抽出液 1 とした。

### 2-3-2. 精製

抽出液 1 の全量にアセトニトリル飽和ヘキサン 50 mL を加え、15 分間振とう抽出を行い、その後 15 分以上静置し、下層(アセトニトリル層)を分取し、抽出液 2 とした。予めアセトニトリル 10 mL で洗浄した InertSep GC に抽出液 2 を全量負荷し、溶出液をなす型フラスコに採取した。アセトニトリル/トルエン(3:1)15 mL でカラムを洗浄し、溶出液を同じなす型フラスコに採取した。最後にメタノール 15 mL でカラムを洗浄し、溶出液を同じなす型フラスコに採取した後、37 °C のロータリーエバポレーターで溶媒留去した。

### 2-3-3. 定容

残留物をアセトニトリル 4 mL に溶解し、遠心分離した上清を試料溶液とした。

### 2-3-4. 液体クロマトグラフータンデム型質量分析計測定条件

機種 : Agilent 製 6470 TripleQuad LC/MS

カラム : GL Sciences 製 InertSustain

C18 HP 3 $\mu$ m、内径 2.1 mm、長さ 150 mm

移動相 : 2.5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液とメタノールのグラジエント

流量 : 0.3 mL/min

カラム温度 : 40 °C

注入量 : 2  $\mu$ L

イオン化モード : ESI 正イオン検出

コリジョンガス : 窒素

コリジョンエネルギー : 8 eV(エトフェンプロックス)、4 eV(ジノテフラン)、16 eV(フルトラニル)

質量数 :  $m/z$  394.2 $\rightarrow$ 177.1(エトフェンプロックス)、 $m/z$  203.1 $\rightarrow$ 129.1(ジノテフラン)、 $m/z$  324.1 $\rightarrow$ 262.0(フルトラニル)

### 2-3-5. 定量

検量線用標準溶液の各 2  $\mu$ L を液体クロマトグラフータンデム型質量分析計に注入し、ピーク面積から検量線を作成した。

試料溶液 2  $\mu$ L を液体クロマトグラフータンデム型質量分析計に注入し、検量線及び得られたピーク面積から、試料溶液中の物質の濃度を求めた。

## 3. こめ原油の製造

加工係数を算出するための加工試験では、本来インカード試料を用い

なければならない。しかし本年度の研究では、コメインカード試料を入手することができなかった。そこで、産業的な製造を模した製造が可能か確認するために、市販のこめ糠を原料として、こめ原油の製造についてプラントスケールで予備検討を行った。こめ原油の製造は、日本ハム株式会社 中央研究所で実施した。

植物油を産業的に製造する場合には、原料の油分に応じて圧搾法または抽出法が用いられる。こめ油の製造については、製造業者によっていずれの方法を選択するかが異なることが明らかとなった。今回の加工試験では、所有する製造設備に合わせ、抽出法を選択した。こめ原油を抽出するための溶媒には、産業的に用いられているヘキサンを採用した。

米ぬか(約 2.4 kg)を縦型ミキサー(マイティ S90;愛工社製作所製)に投入し、ヘキサン 9 L(5.89 kg)を加え 2 時間攪拌後、一晚静置した。その後目開き 2、1、0.3 mm の 3 種のメッシュでろ過を行いこめ油/ヘキサン画分を得た。この画分の溶媒を留去し、こめ原油を得た。

## C. D. 結果及び考察

### 1. 保管設備の温度モニタリング

温度記録計(株式会社シロ産業 ;

MI1TP-251-FRM)を用いて研究課題 1 で作成したインカード試料の保管を開始時から 6 時間毎に冷凍保管庫の温度モニタリングを行った。その結果、保存期間中の最も高い温度は  $-14.0^{\circ}\text{C}$ 、最も低い温度は  $-21.3^{\circ}\text{C}$  であり、試料保管設備の温度は問題ない事が確認できた。

### 2. 製造環境の農薬検査

こめ原油製造中に環境から試料への汚染がない事を確認するために、製造に使用する機材をふき取り、そのふき取り水を試料として農薬分析を行った。ふき取りを行った機材は、抽出作業に使用する縦型ミキサー、ろ過に使用する 3 種のメッシュのうち目開き 2 mm、1 mm の 2 種、ろ液を受けるステンレス製容器の計 4 箇所とした。分析対象化合物にはエトフェンプロックス、フルトラニル、ジノテフランの 3 種の農薬を選択した。分析の結果、3 種の農薬とも製造環境中からは検出されなかった。このことから、製造環境中の農薬汚染がないことが確認出来た。

### 3. こめ原油の製造

2.42 kg のこめ糠から 0.2 kg のこめ原油を得た。その収率は 8.3 %であった。日本食品標準成分表には、こめ

糠の脂肪は 19.6 %と示されているため、2.42 kg 中に含まれる標準的な脂肪量は 0.47 kg と試算される。この試算値を元に計算した予備検討時の脂肪回収率は 42.6 %であった。試算値に比べ少量のこめ原油しか得られず、回収率が低値となった原因として、ヘキサン抽出後のろ過においてメッシュ上に残ったこめ糠の質量が 4.32 kg であり、こめ糠の初期量 2.42 kg より約 2 kg 程度増加していることから、油脂を含んだヘキサンがこめ糠とともにメッシュ上に残り、回収されなかったことが考えられる。次回

以降の加工試験においては、メッシュ状に残るこめ糠をガーゼで絞る、または複数回の抽出操作を行う等の改善が必要である。

## 研究課題 4. MRL 設定に関わる残留物の定義、MRL 設定やインポートトレランス設定に利用可能なデータセットに関する研究

### A. 研究目的

農産品等の輸出には、作物への使用が登録されている農薬を使用した結果として農産品等に含まれる残留物の濃度が、輸出先国において設定された MRL または輸出国から輸入国に申請して設定されるインポートトレランスに適合していなければならない。輸出先国において、当該農薬/食品に MRL が設定されていない場合、輸出先国の要件を満たす科学的データの輸出先国担当部局への提出によるインポートトレランス設定

の申請が必須である。

令和元年 6 月に政府は、「農林水産物・食品の輸出拡大のための輸入国規制への対応等に関する関係閣僚会議」において、国内農産品等の輸出拡大に向けた対策として、「輸出拡大のための相手国・地域の規制等への対応強化(工程表)」(以下「工程表」)を策定し、厚生労働省に対して積極的な関与を求めている。

農林水産省はこれまで、輸出対象作物の MRL が輸出先国に設定されていない場合、厚生労働省が食品衛

生法に基づいて設定した基準値 (MRL) を、輸出先国に受け入れることを依頼してきた。しかし、作物残留試験の例数が 2 例では、海外先進国で MRL を設定するには不十分とされており、追加の作物残留試験のメーカーによる実施に対して資金援助をしてきた。そのことに関して、作物残留試験の実施について OECD Guideline や Guidance Document が策定されていることを知らず、データの作成や報告書の作成についてもメーカーに任せていた状態であった。また、世界貿易機関の SPS 協定 (Agreement on the Application of Sanitary and Phytosanitary Measures) で明記されている Codex 委員会において採択された MRL (Codex MRL) の取得についての知識もなかった。

今後、欧米でインポートトレランスを取得するためには、JMPR や欧米諸国がどのように農薬の MRL を設定しているのか、これまでわが国のメーカーが JMPR 等に提出したデータにどのような問題点があったのかをしっかりと理解し、改善する必要がある。さらに、作物残留試験が共通であっても、MRL 設定及び暴露評価それぞれの目的に応じた残留物の定義が国ごとに異なれば、MRL や暴露評価により推定される安全性の程度が異なる結果となることがありうる。つまり、世界標準で残留物の定義を決定できることが、国内における MRL の策定並びに Codex MRL とインポートトレランスの取得に不

可欠である。

現在、OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group のサブグループである Drafting group on Definition of Residue が、残留物の定義に関するガイドラインを策定中であるため、日本の状況を科学的に適切であれば、ガイドラインに反映するため及び、ガイドラインが設定されればそれ国内の MRL 設定のガイドラインにも反映できるよう、Drafting Group の会議に積極的に参加する。

## B. 研究方法

### 1. 農林水産省生産局における果実・茶の輸出促進を担当する職員に対するインポートトレランスに関する研修

これまで農林水産省生産局の輸出促進担当者は、食品衛生法に基づく農薬の MRL は世界一厳しく、インポートトレランスの取得とは、輸出先国にわが国の MRL を受け入れさせることと考えていた。しかし先進諸国の中で、作物残留試験 2 例で MRL を設定しているのはわが国以外にない。2 例では統計的な解析は不可能であるからである。また、わが国の散布剤の使用基準は特殊であり、輸出先国のラベルに合わせて情報を提供すると、MRL の設定に悪影響があり得る。また、内規表を使用して MRL を設定するのが一般的と誤解しており、作物残留試験の例数が増えるほど MRL の値が小さくなると誤解して

いた。OECD Calculator は残留物の濃度分布を考慮して MRL を導出するため、ばらつきが大きいほど、作物残留試験のうち一番大きい 1 つの数値しか考慮に入れない内規表に比べて、より大きい MRL が導出される。

そこで生産局の担当者を対象に、まず、JMPR や欧米等先進国における MRL 設定の科学的常識について講義をするとともに演習を実施した。さらに、これまでわが国のメーカーが JMPR や欧米諸国に提出した資料の問題点や欠けているデータなどを明示し、改善策を提案した。

## 2. OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group の Drafting group on Definition of Residue への参加

当該の Drafting Group は 2018 年に設置され、2018 年 12 月にジュネーブで会合を持ち、今後検討すべき論点を検討した。当該 Drafting Group は、残留物の定義にどのような代謝物をどのような理由で含めるのかについてガイドラインを作成することを目的としている。令和 2 年 3 月 9-11 日にパリで会合が予定されており、それに向けて Video 会議アプリ (Zoom) による全体会議がほぼ 1.5 か月に 1 回の頻度で開催されていた。それに参画した。また、2 月半ばから、残留グループも独自に月 1 回の Zoom 会合を開始した。

Covid-19 のフランスをはじめとするヨーロッパにおける蔓延のため、

上記会合は 1 日 4 時間、3 日間の Zoom 会議となり、それに参加した。それ以降も、上記に示すのと同じ頻度で Zoom 会議が開催されているので、それに参画して、適宜発言している。

## C. D. 結果及び考察

### 1. 農林水産省生産局における果実・茶の輸出促進を担当する者に対するインポートトレランスに関する研修

研修の実施は以下の通り。毎日 2 時間、講義と演習を実施した。

日	講義内容 (演習内容)
2019 12/03	国際対応に必要な農薬の基礎知識(基準値の推定と暴露評価)
12/04	代謝試験の Residue definitions
12/06	(代謝試験の評価と Residue definition の決定)
2020 2/12	Import tolerance-EU, JP-
2/13	(GAP の記述)
2/14	MRLs の推定ー試験の妥当性のチェック (同内容の演習)

2/20	提出データの 問題及びデー タの読替え (同内容の演習)
------	---------------------------------------

改善点として、以下を提示した

- (1) 追加の作物残留試験の実施に関して
  - (ア)メーカーの勉強会の実施(厚生労働省と農林水産省生産局の協力)
  - (イ)優先度の高い農薬について、輸出される作物の追加作物残留試験の結果を含めて、すべての作物残留試験のデータを厚生労働省に提出。国際的に整合する試験例数を用いて、OECD Calculatorにより、国際的に通用するMRLの設定が可能。厚生労働省との協力が必須。
- (2) EUその他輸出先国(アジアは除く)に対して、茶や茶の浸出に関する情報を提供。チャノキが樹木であることや荒茶の製法などは欧米政府にはあまり認識されていない。
- (3) 茶の浸出については、厚生労働省が加工試験と位置づけ、現実的な浸出方法を勧告。

## 2. OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group の Drafting group on Definition of Residue への参加

現在まで、すでに規制用(MRL設定用)の残留物の定義は、簡略であること、可能なら親化合物のみにするこ

と、規制のための分析が容易・迅速に実施できること、などで合意がある。一方、暴露評価用(リスク評価用)の残留物の定義については、未だに細部にわたる合意はない。現在の議論のポイントは以下の通り。

- (1) どのようにして、残留物の定義に入れる代謝物を決定するか
  - >10% TRR と 0.01 mg/kg というカットオフ値がすでに使われているが、それを AND の条件で使うか OR の条件で使うかについては合意がなく、残留物の定義に含む代謝物の数が大きく異なることが認識されている
  - %Lead contributor や cumulative contributor などの新しい概念を導入するかどうか
  - 暴露評価で総暴露量の何%までカバーすれば、十分な安全性を確保したことになるのか(80%、85%またはそれ以上?)
  - 濃度が上述のカットオフ値に整合しなくても親化合物を含むべきか
- (2) 作物残留試験や動物飼養試験で分析されていないが、代謝試験では検出され、毒性的に暴露の検討が必要な代謝物について、どのようにその濃度を暴露評価用に推定するか
  - Convesion factors の利用により、代謝試験における親化合物と代謝物の濃度比及び作物残留試験における親化合物の濃度から、必要な親化合物+代謝物の濃度

を計算

- Conversion factor は代謝試験がどのような条件のもとに実施された場合に使えるのか
- Conversion factor は代謝試験の数だけ計算可能であるが、複数ある場合、Median や Mean を使用するべきか、最も合計濃度が高くなる比率を使うのか

(3) それ以外の課題

- 代謝物の毒性
- TTC の利用
- 代謝試験における放射性物質のラベルの位置による影響

**E.健康危険情報(研究班の活動全体を通じて)**

なし

**F.研究発表(研究班の活動全体を通じて)**

**1.論文発表**

なし

**2.学会発表**

なし

**3. 特記事項**

農林水産省生産局インポートトレラ

- 1つの化合物で農薬利用以外に動物用医薬品としての利用もある場合の MRL 設定と暴露評価(優先度は低い)
- 立体異性体(優先度は低い) 等
- スケジュールの再考  
2020 年中に、パリで会合を持ち、ガイドライン作成を完了する予定であったが、Covid-19 のため、多くの政府がリモートワークを実施していることから、スケジュールの再考が必要

ンス勉強会(令和元年 12 月 3 及び 4 日、令和 2 年 2 月 12、13、14、20 日)にて講義・演習の指導

Meeting of the Drafting Group on Definition of Residue (Subgroup of the Residue Chemistry Expert Group, RCEG)(9-11 March 2020, 4 hours each by Zoom)に参加

Zoom meeting of the Drafting Group on Definition of Residue(平均月 1 回 1.5 - 2 時間)に参加

**G.知的財産権の出願・登録状況(研究班の活動全体を通じて)**

なし

## 令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 厚生労働科学特別研究事業

### 輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究 研究分担報告書

#### 農薬等の残留する試料の作成と残留物の評価に関する研究

研究分担者 加藤 拓

東京農業大学応用生物科学部

#### 研究要旨

本研究では、新たな作物残留試験等の実施が困難な場合に、加工試験や妥当性確認において利用可能なインカード試料（葉菜類等）の作成について検討し、作成したインカード試料における残留物を評価した。比較的短期間に栽培することが可能な葉菜類（コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ）のインカード試料をノイバウエル法を用いて作成した。コマツナとホウレンソウは、試験区間差が少ないインカード試料が作成できた。再現性の高いインカード試料を作成するにあたり、栽培環境を制御できるノイバウエル法が適すると予想されたが、作物種によっては、生育のばらつきが大きくなることが確認された。しかしながら、ノイバウエル法は、比較的短期間で多くのインカード試料を作成できることから、作物種の特性に依じて、活用すべきだと考えられる。また、公示試験法による各農薬成分（アゾキシストロビン、ピリダリル、ベンチオピラド、メタフルミゾン）含有量は、植物体の大きさ、ならびに、散布した農薬分量と関係性が認められなかった。残存する農薬成分含有量の関係に関して、今後更に検討が必要と考えられる。

#### A. 研究目的

精密な暴露量の推定や、農産物に残留する農薬の成分の量の限度値（最大残留基準値、以下、MRL）設定の必要の判断には、農産加工品における残留物の挙動を知らなければならない（加工試験）。また、設定された MRL への適合判定を目的とした分析においては、使用する分析法が必要とされる性能規準を満たしているかを評価

しなければならない（妥当性確認）。本来、これらの加工試験や妥当性確認には、農薬等を投与した結果として生じる残留物を含む試料（インカード試料）を使用しなければならない。農薬等の新規登録時であれば作物残留試験等を通じてインカード試料を作成することが可能である。しかし、すでに設定されている MRL に関するデータギャップを埋めるために、新たな作物残



留試験等を実施することは不可能である。

本研究では、新たな作物残留試験等の実施が困難な場合に、加工試験や妥当性確認において利用可能なインカード試料(葉菜類等)の作成について検討し、作成したインカード試料における残留物を評価する。

## B. 研究方法

### 1) インカード試料(コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ)の作成方法

一般的にバイオアッセイ試験を行う場合、一定の施肥量に対する作物生育量の再現性を得るために、作物を一定の環境条件下で栽培する。中でも最も一般的な栽培方法が、新規登録をする化学肥料の肥効試験に用いられるノイバウエル法である。本研究では、比較的短期間に栽培することが可能な葉菜類(コマツナ・チンゲンサイ・ホウレンソウ)のインカード試料をノイバウエル法を用いて作成した。

ノイバウエルポット(1/10,000 a)に、予め化学肥料を混和し、最大容水量の40%となるように水分調整した土壌試料(未耕地黒ぼく土)を充填した。混和した化学肥料のうち、Nは硝酸アンモニウムにて200 mg N/pot (200 kgN/ha)、Kは塩化カリウムにて200 mg K<sub>2</sub>O/pot (200 kg K<sub>2</sub>O/ha)、Pはリン酸水素カルシウム二水和物にて200 mg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/pot (200 kg P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ha)となるように施用した。化学肥料を混和した土壌を充填したノイバウエルポットは、各農薬1成分あたり3ポット(3反復分)を準備した。

コマツナの場合、準備したノイバウエルポットにコマツナ(品種;CR葉山)種子5粒を播種した。播種後18日目に草丈(cm)を計測する第一回目の生育調査を行った。播種後24日目に間引きを行い、ノイバウエルポット内のコマツナを2株に調整後、第二回目の生育調査を行った。第三回目の生育調査は、播種後35日目に行った。コマツナに対して、各農薬成分の使用回数が最大となり、且つ、各農薬成分に定められた使用時期の収穫前期日ならびに使用間隔が最小となるように、播種後39日目(収穫12日前)、播種後44日目(収穫7日前)、播種後47日目(収穫4日前)、播種後50日目(収穫1日前)に計四回の農薬散布を行った。

チンゲンサイの場合も、コマツナと同様に、準備したノイバウエルポットに種子(品種;長江)5粒を播種した。播種後18日目に草丈(cm)を計測する第一回目の生育調査を行った。播種後24日目に間引きを行い、ノイバウエルポット内のチンゲンサイを2株に調整後、第二回目の生育調査を行った。第三回目の生育調査は、播種後35日目に行った。チンゲンサイに対して、各農薬成分の使用回数が最大となり、且つ、各農薬成分に定められた使用時期の収穫前期日ならびに使用間隔が最小となるように、播種後39日目(収穫12日前)、播種後44日目(収穫7日前)、播種後47日目(収穫4日前)、播種後50日目(収穫1日前)に計四回の農薬散布を行った。

ハウレンソウも、コマツナ、チンゲンサイと同様に、種子（品種；パレード）5粒を播種した。播種後7日目と18日目に草丈(cm)を計測する生育調査を行った。ハウレンソウに対して、各農薬成分の使用回数が最大となり、且つ、各農薬成分に定められた使用時期の収穫前期日ならびに使用間隔が最小となるように、コマツナとチンゲンサイと同様に農薬散布日を調整したが、第一回目の農薬散布を播種後22日目（収穫40日前）に行った。再度、収穫日を調整し、播種後55日目（収穫7日前）、播種後58日目（収穫4日前）、播種後61日目（収穫1日前）に残り三回の農薬散布を行った。

散布した農薬成分は、栽培対象作物に使用登録がとれており、且つ、オクタノール/水分配係数（以下、Log Pow）が異なる4成分を選定した。すなわち、ピリダリル（Log Pow=8.1）、メタフルミゾン（Log Pow=5.1）、ペンチオピラド（Log Pow=3.2）、アゾキシストロビン（Log Pow=2.5）の4成分とした。栽培したコマツナ・チンゲンサイ・ハウレンソウには、各農薬成分を含有し製品化され、一般に販売されている農薬剤を用いて、各農薬成分を散布した。各農薬剤の希釈倍率は一律500倍希釈とした。

各作物の栽培期間中の散水量は、蒸散量相当とした。すなわち、栽培前にあらかじめ測定していた重量（ノイバウエルポット+充填した最大容水量40%調整済み土壌重量）から、散水前に測定したノ

イバウエルポット重量を差し引いた重量の水量（蒸散量相当）を散水した。散布した農薬に関しても、散水量と同様に散布量を決定した。すなわち、農薬剤を500倍に希釈した溶液を、前述と同様に算出した水量（蒸散量相当）で散布した。

## 2) インカード試料（ハクサイ・レタス・カブ）の作成方法

ノイバウエル法によるインカード試料の作成は、栽培環境を限定しているため、再現性が高いが作成できるメリットがある反面、比較的大きい試料を作成できないデメリットがある。そのため、インカード試料の残留農薬分析法を検討する目的に対して、十分な重量の試料を提供できない場合が生じる可能性がある。そのため、ここでは、一個重が大きい、もしくは、栽培に使う根域が広い作物に対して、野外圃場でのインカード試料の作成を検討した。野外圃場にて作成するインカード試料として、ハクサイ、レタス、カブを選定した。選定理由は、ノイバウエル法にて作成したインカード試料（コマツナ・チンゲンサイ・ハウレンソウ）で使用した各農薬成分が、使用可能であるためである。

野外圃場として、神奈川県相模原市に位置する生産者圃場を借上した。圃場は生食用カブを周年で栽培していた畑であり、土壌型は腐植質黒ぼく土に分類される。栽培法は、平畝マルチでトンネル栽培（不織布と農業用メッシュシートの二重がけ）にて行った。ハクサイおよびレタスは15日苗

を定植し、カブは播種した。各作物ともに、農薬成分ごとに 4 反復分のインカード試料を作成した。各農薬成分の散布は、ノイバウエル法にて作成したインカード試料（コマツナ・チンゲンサイ・ハウレンソウ）と同様の基準で行った。すなわち、アゾキシストロビンを定植後 76 日目（収穫 9 日前）と 77 日目（収穫 8 日前）の計 2 回、ピリダリルを定植後 77 日目（収穫 8 日前）と 81 日目（収穫 4 日前）の計 2 回、ペンチオピラドとメタフルミゾン を定植後 77 日目（収穫 8 日前）、81 日目（収穫 4 日前）と 84 日目（収穫 1 日前）の計 3 回、散布した。希釈倍率は、ノイバウエル法にて作成したインカード試料（コマツナ・チンゲンサイ・ハウレンソウ）と同様に、各農薬成分が含有される農薬剤の 500 倍希釈とした。

### 3) インカード試料（コマツナ・チンゲンサイ・ハウレンソウ）の残留農薬分析方法

収穫した各作物は、収量を測定後、直ちに $-20^{\circ}\text{C}$ で冷凍処理を行い、冷凍便にて発送後に $-20^{\circ}\text{C}$ にて保管した。

コマツナおよびチンゲンサイは、作物ごとに合一した。食品衛生法に基づき実施する農薬等の最大残留基準値への適合を判定する検査で行う通常の手順に従い、細切混合した。

細切混合された試料（アグリゲート試料）を、ほぼ等分量で小分けし 20 分割した。20 個の分割試料から 10 個をランダムに抜き取り合一することで再アグリゲート試

料を調製した。再アグリゲート試料を再度通常の見査で行う手順に従い細切混合した試料を、分析用試料とした。ハウレンソウも、コマツナおよびチンゲンサイと同様に細切混合した。細切混合された試料（アグリゲート試料）を、ほぼ等分量で小分けし 10 分割した。10 個の分割試料から 5 個をランダムに抜き取り合一することで再アグリゲート試料を調製した。再アグリゲート試料を再度通常の見査で行う手順に従い細切混合した試料を、分析用試料とした。

各分析用試料をブリクサー：BLIXER-3D [エフ・エム・アイ製] でドライアイス を適量粉砕し、ブリクサーの容器を冷却した。試料の体積の約 2~5 倍の粉砕済ドライアイス を容器に入れた後、細切混合した試料を容器に入れ、さらに粉砕済みドライアイス を少量加え、粉砕した。凍結粉砕試料を容器に移し、蓋を少し開けた状態で $-30^{\circ}\text{C}$ の冷凍庫内に 1 日以上保存し、ドライアイス を揮発させた。

調整した各作物の分析用試料は、公示試験法である LC/MS による農薬等の一斉試験法 I（農産物）【以下、一斉試験法】と同じく公示試験法であるアゾキシストロビン試験法（農産物）、ピリダリル試験法（農産物）、ペンチオピラド試験法（農産物）及びメタフルミゾン試験法（農産物）の各個別試験法【以下、個別試験法】の 2 つの試験方法を用いて残留した各農薬成分を定量した。

一斉試験法では、以下に示す抽出・希釈

操作を行い、分析を行った。すなわち、抽出では、試料 20.0 g (ホウレンソウは 10.0 g) にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 20 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL とした。抽出液を 0.5 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL (ホウレンソウは 25 mL) 定容した。その後、定容液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL 定容したものをアゾキシストロビン用試験溶液とした。また、定容液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL 定容したものをペンチオピラド用試験溶液とした。

個別試験法では、以下に示す抽出・希釈操作を行い、分析を行った。すなわち、抽出では、試料 20.0 g (ホウレンソウは 10.0 g) にアセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物に、アセトン 50 mL を加えてホモジナイズし、上記と同様にろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とした。抽出液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL (ホウレンソウは 25 mL) に定容し、メタフルミゾン代謝物 D 用試験溶液とした。これら定容液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL 定容したものをアゾキシストロビン、ピリダリル及びメタフルミゾン (Z-異性体) 用試験溶液とした。また、定容液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL 定容したものをペンチオピラド及びメタフルミゾン (E-

異性体) 用試験溶液とした。

希釈した各試験溶液を用いて、液体クロマトグラフ-タンデム型質量分析計 (Shimazu 製) にて各農薬成分含有量を測定した。混合標準溶液を用いて、各成分の重量とピーク面積から検量線(最小二乗法)を作成し、次式に従い試料中の各成分の含有量を算出した。

#### 【式 1 : 一斉試験法】

##### ①コマツナ及びビチンゲンサイ

試料中の各成分の含有量(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 50 mL / 2 μL × 100 mL / 0.5 mL × 希釈率 × 1 / 20 g

##### ②ホウレンソウ

試料中の各成分の含有量(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 2 μL × 100 mL / 0.5 mL × 希釈率 × 1 / 10 g

#### 【式 2 : 個別試験法】

##### ①コマツナ及びビチンゲンサイ

試料中の各成分の含有量(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 50 mL / 2 μL × 200 mL / 1 mL × 希釈率 × 1 / 20 g

##### ②ホウレンソウ

試料中の各成分の含有量(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 2 μL × 200 mL / 1 mL × 希釈率 × 1 / 10 g  
mL / 1 mL × 希釈率 × 1 / 20 g

## C. D. 結果及び考察

### 1) インカード試料の作成

図 1～図 3 にノイバウエル法を用いて裁

培した各農薬試験区におけるコマツナ、チンゲンサイ、ホウレンソウの生育経過を示した。コマツナは、播種後 18 日目（2019/8/19）に各ポットあたりの平均草丈が 6.9～8.0 cm になり、初期生育にばらつきが認められたものの、収穫時（2019/10/1）には 17.9～18.9 cm となった。収穫時の各ポット間の草丈に有意差は認められなかった。チンゲンサイは、播種後 18 日目（2019/8/19）に各ポットあたりの平均草丈が 8.7～9.2 cm になり、収穫時（2019/10/1）には 16.3～18.4 cm となった。ホウレンソウは、播種後 18 日目（2019/9/15）に各ポットあたりの平均草丈が 6.8～7.5 cm になり、収穫時（2019/10/29）には 9.0～10.1 cm となった。チンゲンサイとホウレンソウも、コマツナ同様に、収穫時に各ポット間に草丈の有意差は認められなかった。

図4～図6に各農薬成分区におけるコマツナ、チンゲンサイ、ホウレンソウのポットあたり収量を示した。コマツナとホウレンソウの収量は、各農薬試験区間の差が少なく、比較的重量が揃ったインカード試料が作成できたと考えられる。一方、チンゲンサイは、各ポット内における個体間の差が大きく、収量に差が認められた。MRLを設定するインカード試料において、作物の大きさ（草丈）と重量は、農薬成分の残留性に大きく影響すると考えられる。多くの場合、草丈は作物の葉面積と関係性が高い。そのため、作物が大きさに比例して、作物に付着する農薬分量が増加するこ

とが予想される。また、葉菜類の草丈は、収量と高い正の関係を示す。

再現性の高いインカード試料を作成するにあたり、栽培環境を制御できるノイバウエル法が適すると予想されたが、作物種によっては、生育のばらつきが大きくなることが確認された。しかしながら、ノイバウエル法は、比較的短期間で多くのインカード試料を作成できることから、作物種の特성에応じて、活用すべきだと考えられる。

図7～図9に野外圃場にて作成した各農薬試験区におけるハクサイ、レタス、カブの収量（一個重）を示した。ハクサイは、各農薬試験区間における収量に大きな差が認められなかった。収量のばらつきという点でみると、ハクサイ>レタス>カブの順に収量の安定性が増加した。また、ノイバウエル法に比べ、作物一個あたりの重量が大きいため、残留農薬分析に供するのに必要な重量を得ることが容易であると考えられる。しかしながら、MRLを設定するためのインカード試料は、対象となる農薬成分以外の農薬成分が付着していないことが理想である。つまり、出来得る限りの無農薬栽培を行わなければ、理想的なインカード試料が作成できないことになる。制御された環境下で作成できるノイバウエル法と野外圃場での栽培法の双方の特徴を鑑みて、インカード試料の作成を検討していく必要がある。

## 2) インカード試料（コマツナ・チンゲ

## ンサイ・ハウレンソウ) の残留農薬分析方法

各農薬成分の総散布量を表 1 に示した。各農薬成分のポットあたりの総散布平均量は、コマツナが最も多く、次いでチンゲンサイ、ハウレンソウの順であった。草丈ではコマツナとチンゲンサイは、ほぼ同程度の値であることから、各農薬成分の散布量は、作物重量（収量）の影響を受けることが示唆された。農薬は、作物体を含めたポット全体に、蒸散した水分量を散布しているため、作物体が小さいと散布した農薬成分が土に吸着する割合が高くなると予想される。

公示試験法の一斉試験の結果を表 1 に、個別試験法の結果を表 2 に示した。各農薬分析に供した作物体試料は、合一した後に再分取した試料であるため、収量など各ポットの個別結果とは対応していない。一斉試験法による分析の結果、アゾキシストロビンとペンチオピラドの含有量は、個別試験法の結果に比べて、全作物で値が低くなる傾向を示した。

メタフルミゾン D およびメタフルミゾン Z を除く、全ての農薬成分含有量でハウレンソウが最も高い値を示した。ハウレンソウは最も総散布量が少ない作物であるにも関わらず、農薬成分含有量が最も高い値を示したことは、各作物によって、付着する量が違う、もしくは、残存率（分解率）が異なる可

能性を示すと考えられる。最も農薬成分の総散布量が多かったコマツナは、アゾキシストロビンとピリダリルでは、チンゲンサイよりも、農薬成分含有量が高い値を示したが、ベンチオピラドでは値が低かった。農薬散布量と残存する農薬成分含有量の関係に関して、今後更に検討が必要と考えられる。

## E. 研究発表

1. 論文発表  
なし
2. 学会発表  
なし

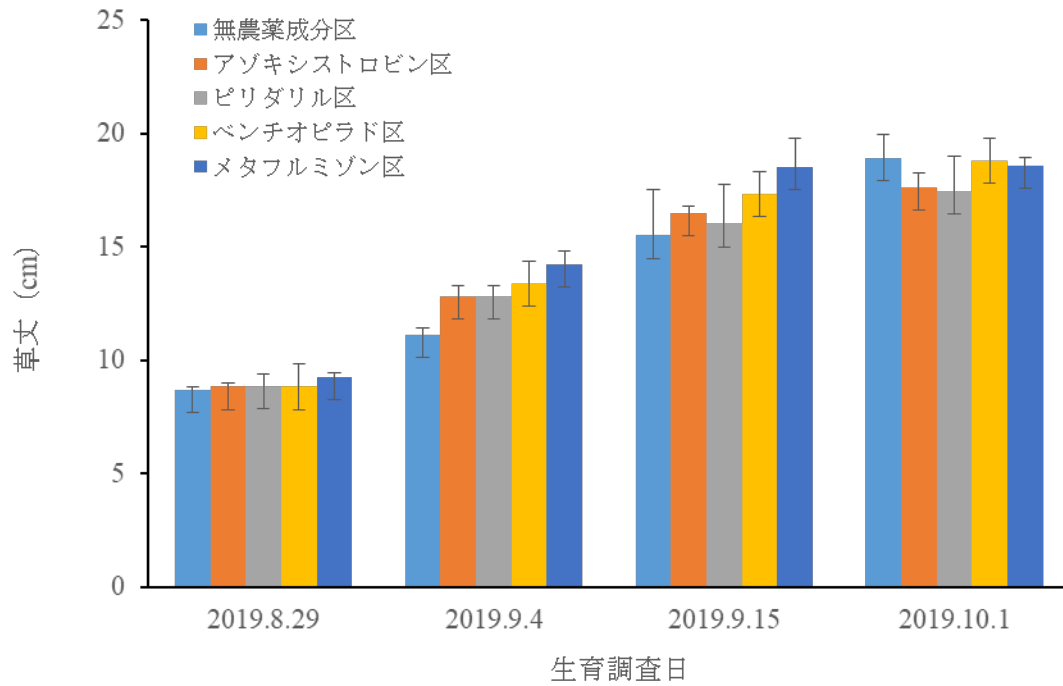


図1. 各農薬成分試験区におけるコマツナの生育量

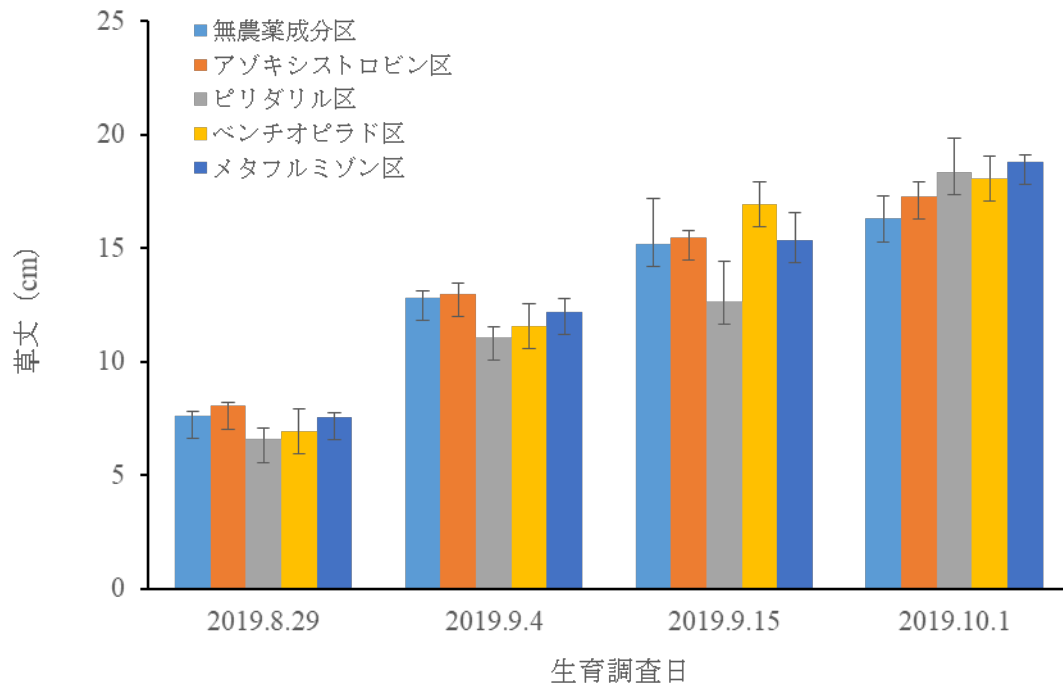


図2. 各農薬成分試験区におけるチンゲンサイの生育量

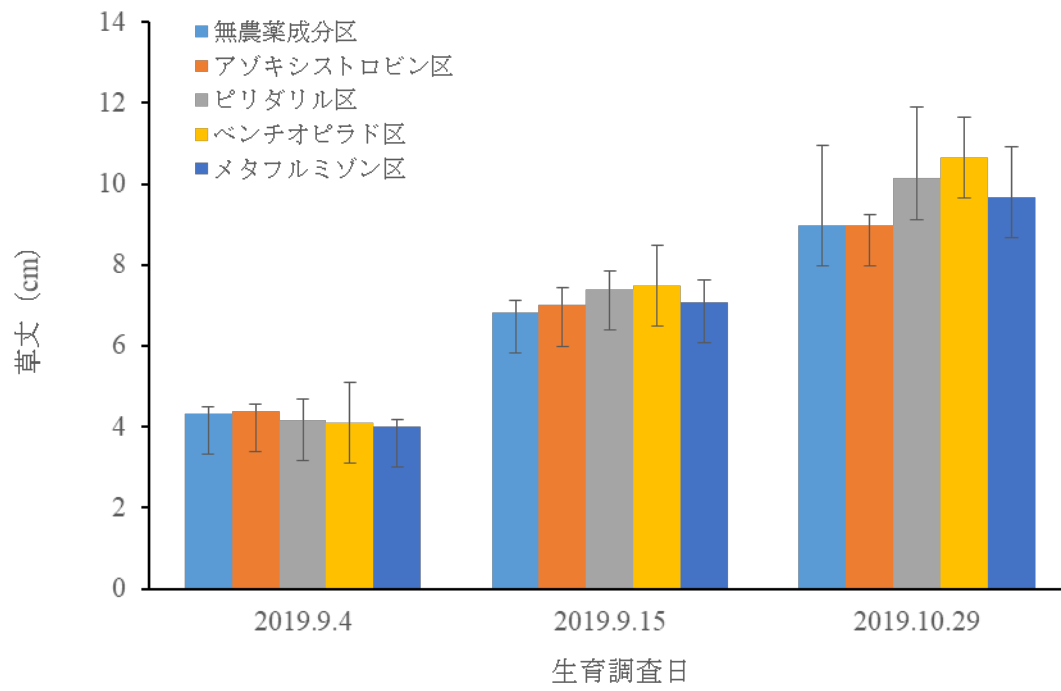


図3. 各農薬成分試験区におけるハウレンソウの生育量



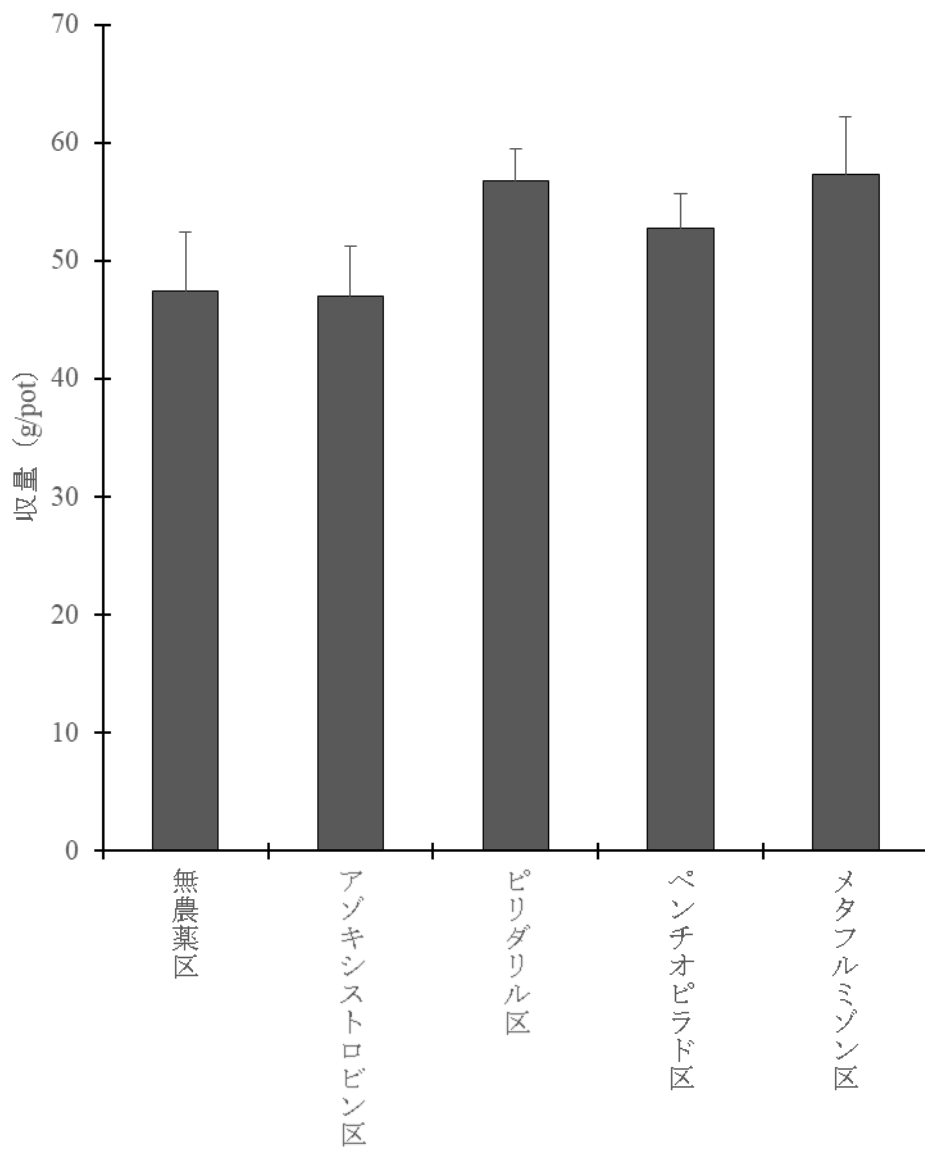


図4 各農薬試験区のポットあたりのコマツナ収量

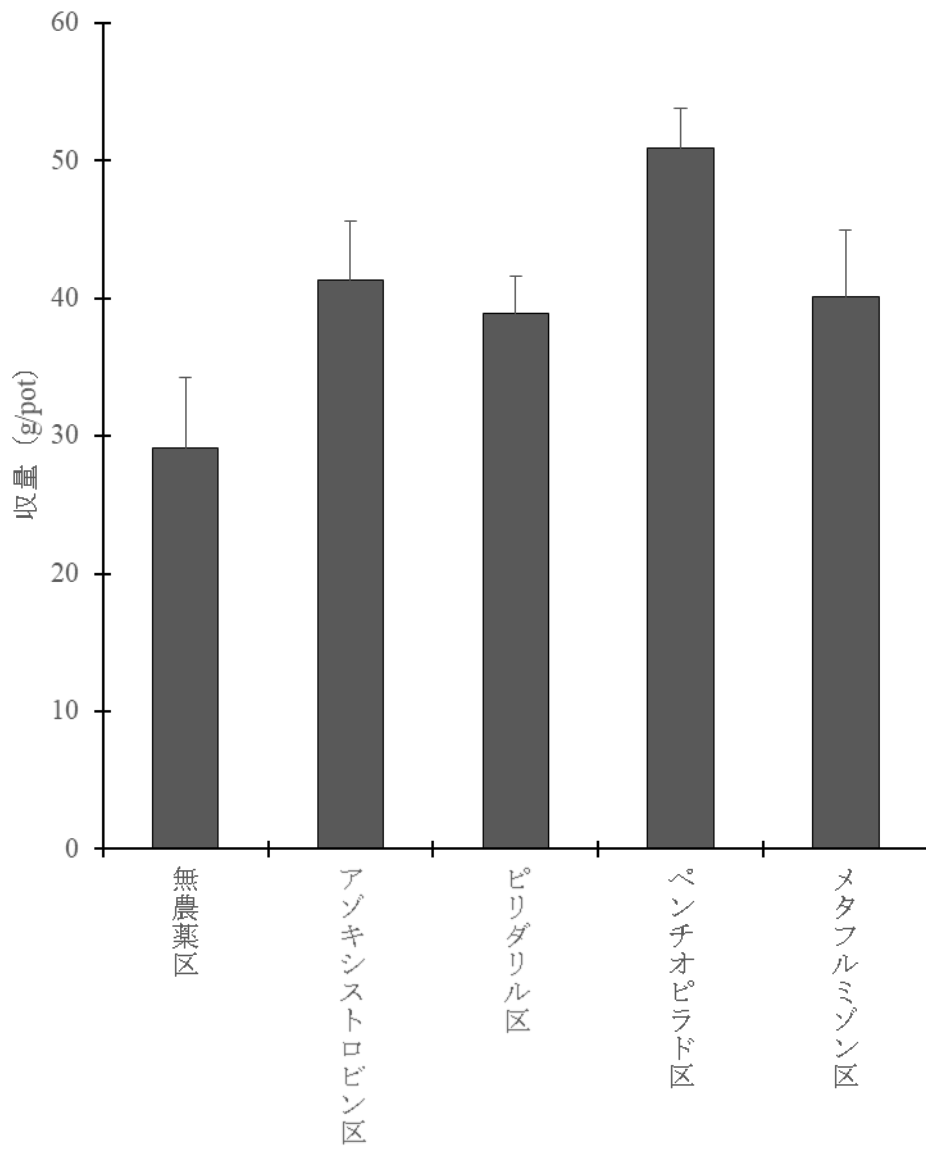


図5 各農薬試験区のポットあたりのチンゲンサイ収量

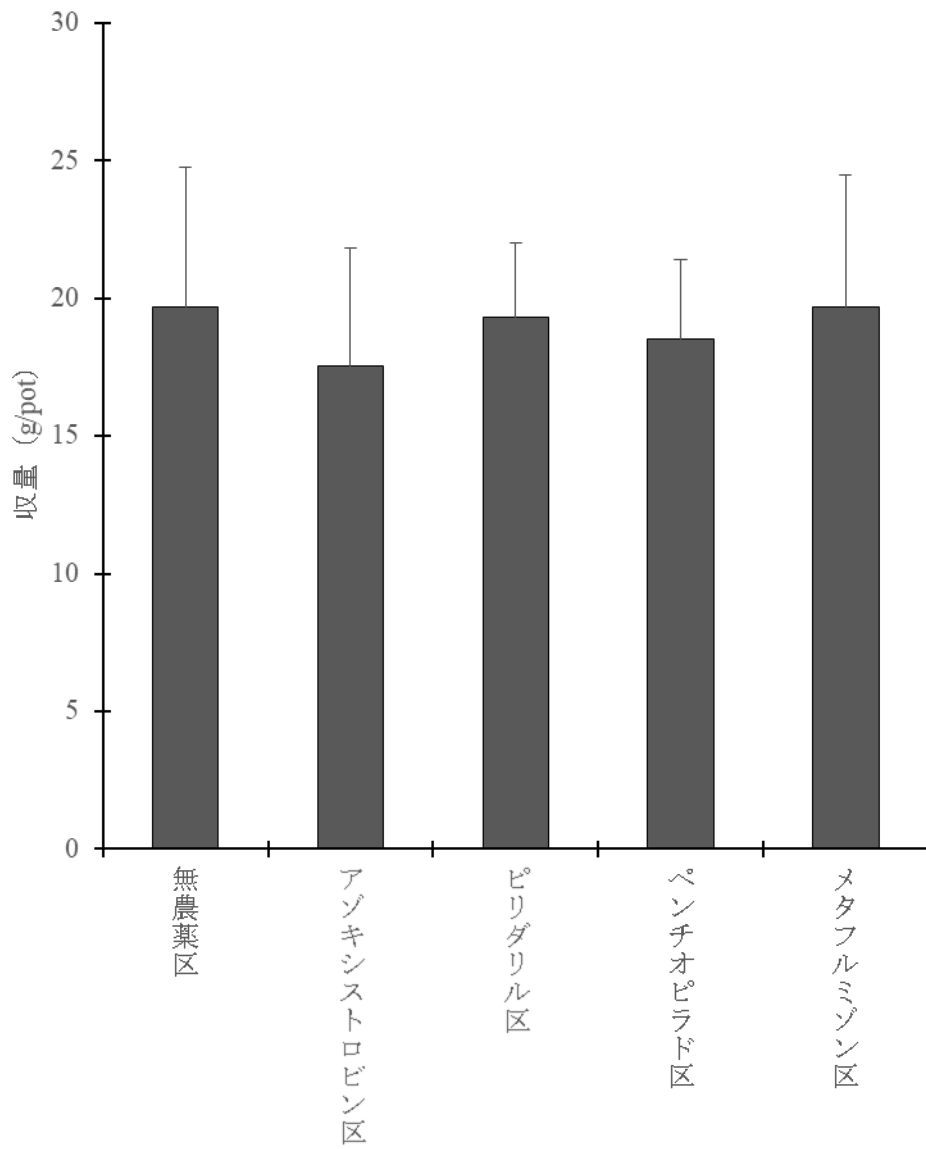


図6 各農薬試験区のポットあたりのホウレンソウ収量

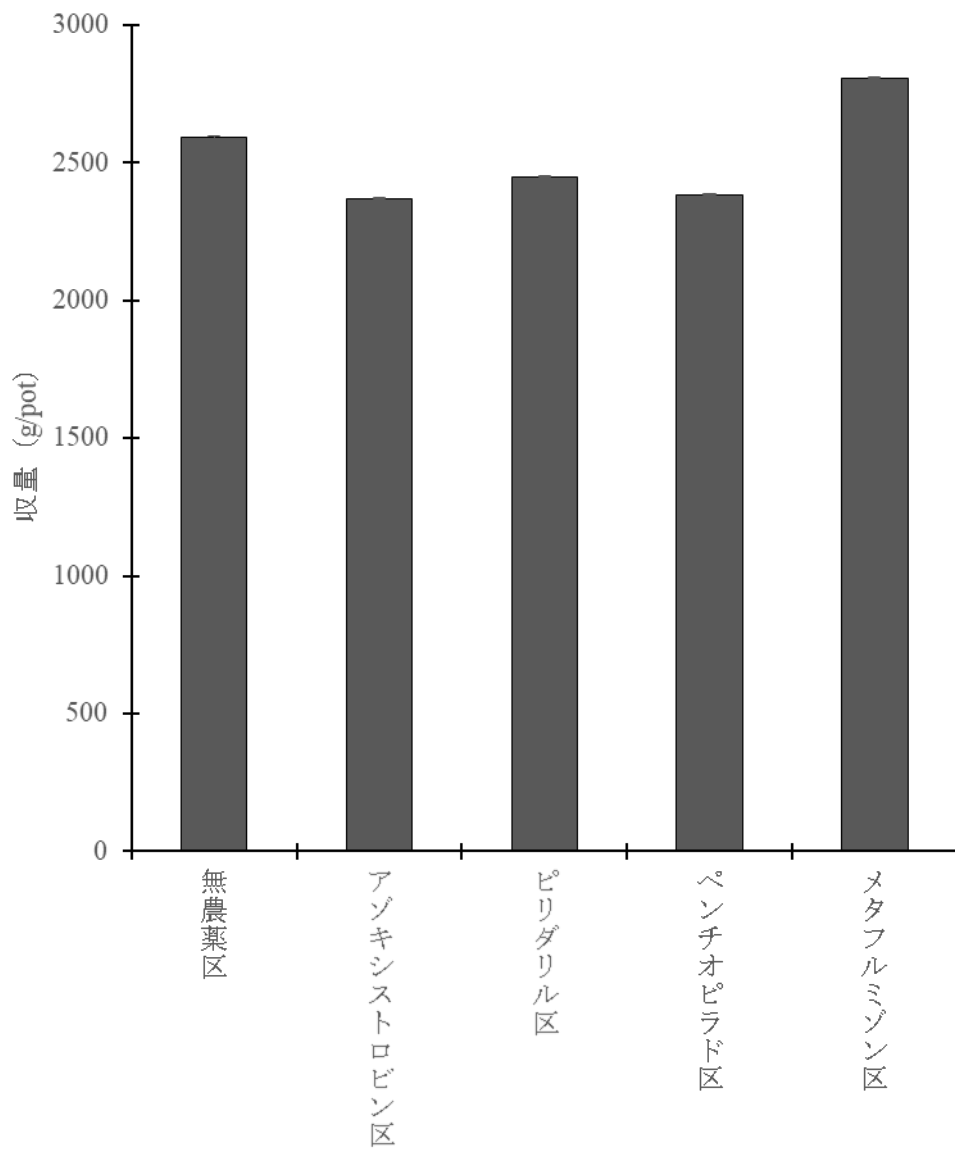


図7 各農薬試験区のハクサイ収量（一個重）

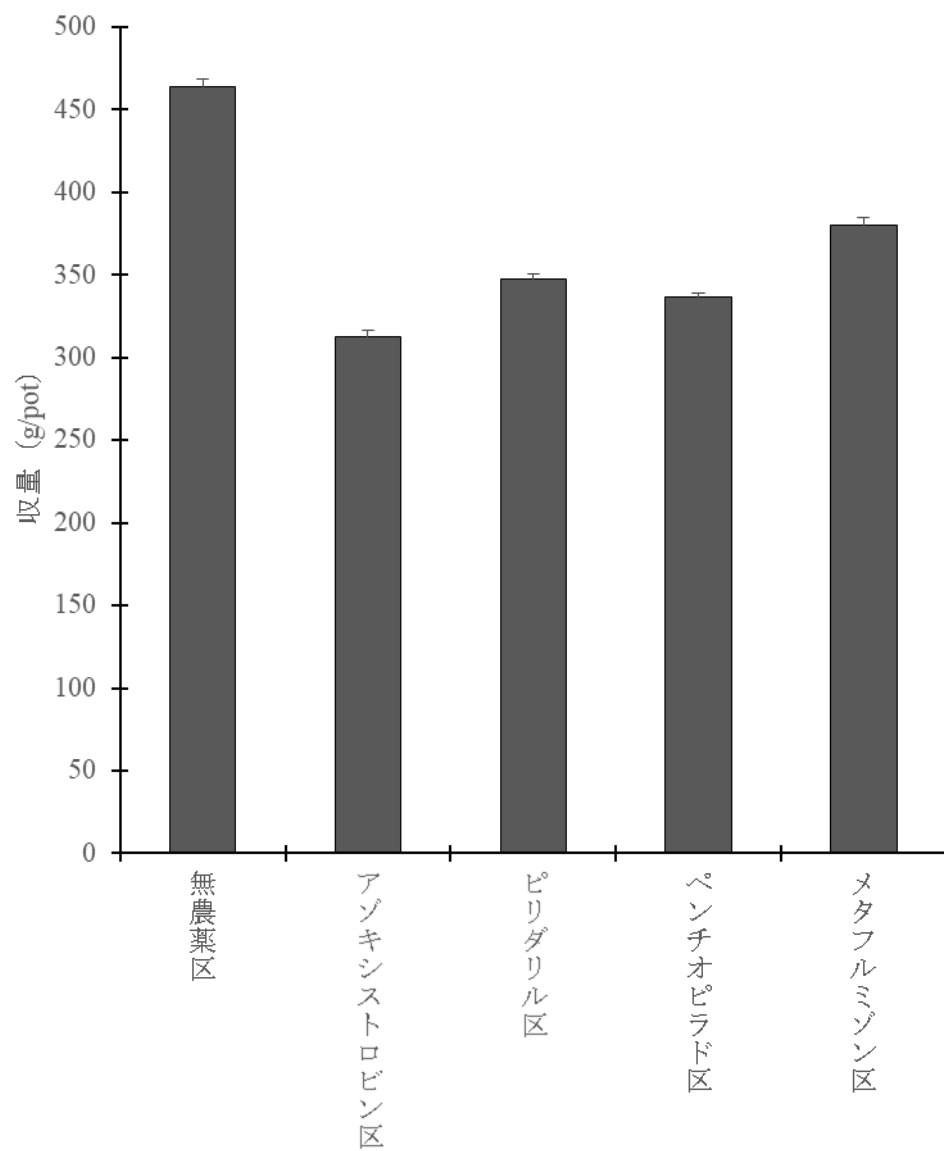


図8 各農薬試験区のレタス収量（一個重）

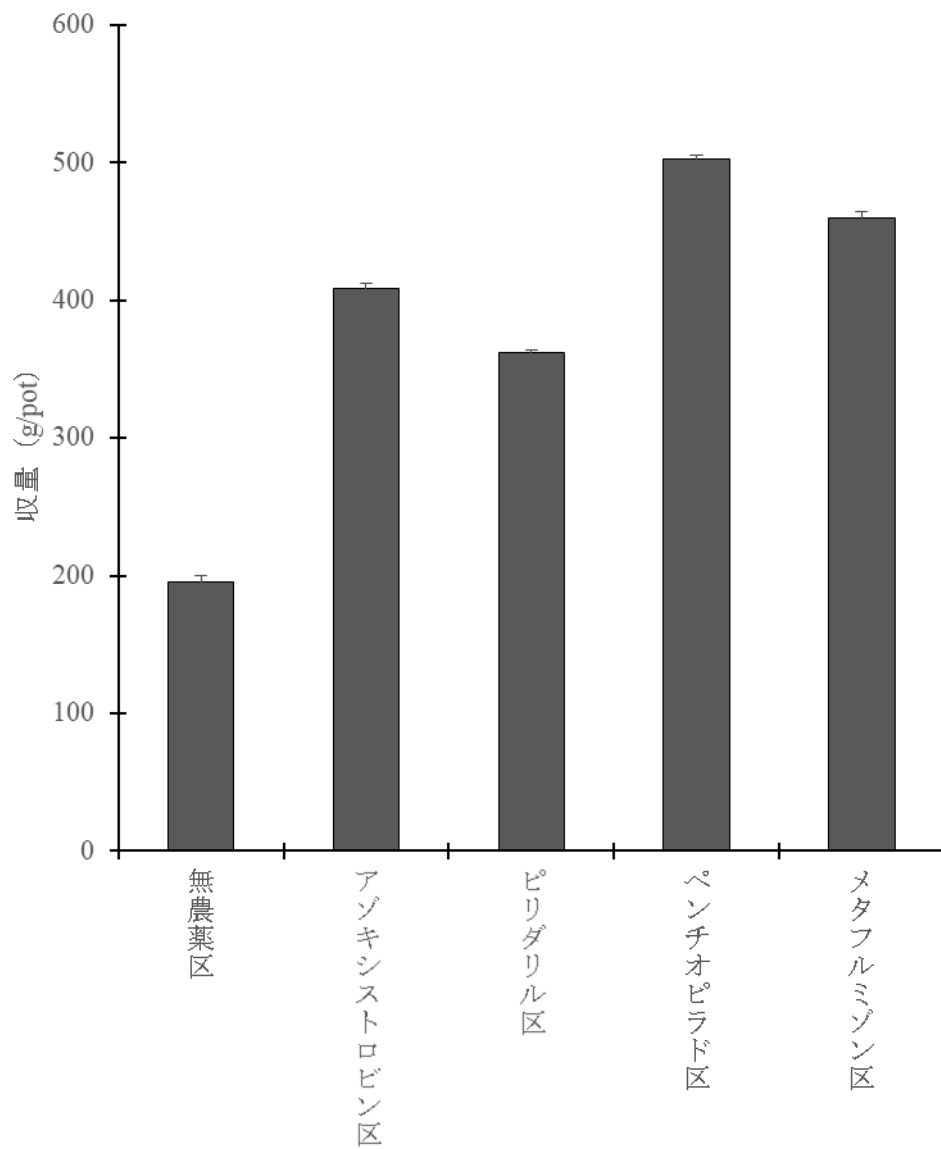


図9 各農薬試験区のカブ収量（一個重）

表1 各作物帯に対する各農薬成分の総散布量

植物体名	農薬成分名	農薬成分 濃度 %	仕様書 農薬 希釈倍率	仕様書 10 aあたり の使用液量 (L)	実験時 農薬 希釈倍率	サンプル 番号	一回目	二回目	三回目	四回目	合計		
							散布水量 (g pot <sup>-1</sup> )				散布水量 (g pot <sup>-1</sup> )	農薬成分投与量 (µg pot <sup>-1</sup> )	
コマツナ 品種 CR葉山	アゾキシストロビン	20	2000	100 ～ 300	500	1_1	3.1	3.1			6.2	2.5	
						1_2	4.6	3.3		7.9	3.2		
						1_3	4.4	4.6		9.0	3.6		
	ピリダリル	10	1000	100 ～ 300	500	2_1		4.8	2.9			7.7	1.5
						2_2		5.1	3.1		8.2	1.6	
						2_3		4.1	2.8		6.9	1.4	
	ベンチオピラド	20	-	-	500	3_1		4.7	3.2	8.1		16.0	6.4
						3_2		4.1	3.9	7.0		15.0	6.0
						3_3		3.4	3.3	7.6		14.3	5.7
	メタフルミゾン	25	1000 ～ 2000	100 ～ 300	500	4_1		4.3	3.7	4.7		12.7	6.4
						4_2		4.6	3.3	6.5		14.4	7.2
						4_3		3.4	3.4	5.5		12.3	6.1
チンゲンサイ 品種 長江	アゾキシストロビン	20	2000	100 ～ 300	500	1_1	3.2	1.2			4.4	1.7	
						1_2	3.8	3.0		6.8	2.7		
						1_3	3.3	2.1		5.3	2.1		
	ピリダリル	10	1000	100 ～ 300	500	2_1		2.1	1.7			3.8	1.5
						2_2		3.7	2.8		6.5	2.6	
						2_3		3.7	2.5		6.2	2.5	
	ベンチオピラド	20	-	-	500	3_1		2.8	3.1	4.4		10.3	2.1
						3_2		2.9	3.8	7.9		14.6	2.9
						3_3		3.3	3.9	8.6		15.8	3.2
	メタフルミゾン	25	1000 ～ 2000	100 ～ 300	500	4_1		2.1	2.5	2.8		7.4	3.0
						4_2		2.8	2.9	2.9		8.6	3.4
						4_3		2.8	2.8	3.5		9.1	3.6
ハウレンソウ 品種 パレード	アゾキシストロビン	20	-	9 kg/10aを 粒状にて 土壌混和	500	1_1	1.8	1.7			3.5	1.4	
						1_2	1.7	2.0		3.7	1.5		
						1_3	1.6	2.1		3.7	1.5		
	ピリダリル	10	1000	100 ～ 300	500	2_1		0.8	1.7			2.5	1.0
						2_2		1.2	2.2		3.4	1.4	
						2_3		1.1	1.4		2.5	1.0	
	ベンチオピラド	20	-	-	500	3_1		1.1	1.4	2.4		4.9	2.0
						3_2		1.7	2.6	1.9		6.2	2.5
						3_3							
	メタフルミゾン	25	1000 ～ 2000	100 ～ 300	500	4_1		1.7	2.1	2.1		5.9	2.4
						4_2		1.2	2.0	2.2		5.4	2.2
						4_3		0.9	1.5	1.7		4.1	1.6

表2 一斉試験法（公示試験法）による作物体ごとの各農薬成分残留濃度

農薬剤名	アミスター20フロアブル		
農薬成分名	アゾキシストロビン		
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	6.9	4.67	13.6
試行2	6.8	4.86	13.8
試行3	6.9	4.89	14.1
試行4	7.2	-	-
試行5	6.8	-	-
平均値	6.9	4.8	13.8
標準誤差	0.08	0.07	0.15

農薬剤名	アフェットフロアブル		
農薬成分名	ペンチオピラド		
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	27.7	31.4	20.8
試行2	28.4	32.0	21.0
試行3	28.6	32.5	21.5
試行4	29.5	-	-
試行5	28.5	-	-
平均値	28.5	32.0	21.1
標準誤差	0.29	0.32	0.21



表3 個別試験法（公示試験法）による作物体ごとの各農薬成分残留濃度

農薬剤名 アミスター20フロアブル			
農薬成分名 アゾキシストロビン			
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	7.6	5.48	14.5
試行2	7.4	5.47	14.6
試行3	7.6	5.31	14.4
試行4	7.5	-	-
試行5	7.4	-	-
平均値	7.5	5.4	14.5
標準誤差	0.05	0.06	0.06

農薬剤名 プレオフロアブル			
農薬成分名 ビリダリル			
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	8.3	7.5	9.4
試行2	8.3	7.1	9.4
試行3	8.4	7.2	8.6
試行4	8.5	-	-
試行5	7.6	-	-
平均値	8.2	7.3	9.1
標準誤差	0.16	0.14	0.27

農薬剤名 アフェットフロアブル			
農薬成分名 ベンチオピラド			
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	31.7	38.2	22.1
試行2	30.9	37.3	23.5
試行3	32.0	37.7	22.2
試行4	31.3	-	-
試行5	32.2	-	-
平均値	31.6	37.7	22.6
標準誤差	0.24	0.26	0.45

農薬剤名 アクセルフロアブル			
農薬成分名 メタフルミゾンE			
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	37.0	26.2	40.8
試行2	36.8	26.0	42.2
試行3	38.4	26.0	40.3
試行4	37.9	-	-
試行5	37.9	-	-
平均値	37.6	26.1	41.1
標準誤差	0.30	0.07	0.57

農薬剤名 アクセルフロアブル			
農薬成分名 メタフルミゾンZ			
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	13.6	9.4	12.3
試行2	13.7	9.3	12.6
試行3	13.9	9.5	12.4
試行4	13.8	-	-
試行5	13.8	-	-
平均値	13.8	9.4	12.4
標準誤差	0.05	0.04	0.09

農薬剤名 アクセルフロアブル			
農薬成分名 メタフルミゾンD			
植物体名	コマツナ	チンゲンサイ	ホウレンソウ
農薬成分含有量	(mg / kg)		
試行1	0.07	0.04	(0.03)
試行2	0.07	0.04	(0.03)
試行3	0.07	0.04	(0.03)
試行4	0.07	-	-
試行5	0.07	-	-
平均値	0.07	0.04	(0.03)
標準誤差	<0.00	<0.00	<0.00

令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 厚生労働科学特別研究事業

輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究  
研究分担報告書

近年国際的に求められているリスク管理のための新規分析手法の開発と  
国内導入に関する研究

研究代表・分担者 渡邊敬浩

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

研究要旨

物流のグローバル化が進む現代において、食品安全行政の国際統合は、消費者の健康保護と公正な貿易の2つの側面において基本であり絶対的に必要な取組である。国際統合の重要性は、農薬残留物の規制においても同じである。例えば、国際標準の農薬残留物規制では、その取組の1つとして、登録済み農薬の適正使用の結果として農産品等に含まれる可能性のある残留物の濃度をデータに基づき推定し、最大残留基準値(Maximum Residue Limit ; MRL)を設定する。そしてMRLへの適合を検査し、農薬が適正に使用されたことを確認し、その結果として消費者の健康への懸念がないことを保証する。

現在わが国では、農産品等の輸出拡大が図られている。そのための方策の1つとして、輸出農産品における農薬残留物濃度の輸出先国が設定するMRLへの適合を確実にすることまた、MRLが設定されていない場合等には、必要とされるデータを科学的根拠として示してMRLの設定を申請(インポートトレランス申請)することが挙げられている。国際標準のMRL設定あるいはインポートトレランスの申請には、農薬残留物濃度を示すデータ等の他に、規制目的で使用可能な簡易で迅速な分析法の提示が求められる。しかし、これまでのわが国においては、そのような分析法の検証が十分でなかった。そのため、国産農産品等の輸出促進の障壁となる可能性があり解決すべき課題である。本研究では、農薬残留物の簡易で迅速な分析法として国際的にも急速に認められつつあるQuEChERS法について、農薬を投与した結果としての残留物を含む試料(インカード試料)を用い、従来の分析法との比較も行いながら、厳密な性能評価を試みた。

公示個別分析法により得た、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのインカード試料におけるアゾキシストロピン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)濃度に基づく付与値と比較した結果、

QuEChERS 法により得られる分析値は、対付与値率が 86%~110%となることが明らかとなった。また、全てのマトリクスと分析対象化合物の組合せを通じて、分析用試料の調製方法として細切粉碎に比べ凍結粉碎を用いた場合に、分析値がより高値になる傾向が見られた。併行条件下における QuEChERS 法による分析値のばらつきは RSD%10 未満であり、規制等の目的で使用される分析法の性能としても妥当であると考えられた。今後、物理的・化学的特性の異なる農薬と異なるマトリクスを持つ作物との組合せ数を増加させる等してより詳細な検討を重ねることにより、QuEChERS 法をインポートトレランスにおいて諸外国に示すことが可能になると同時に、わが国における国際標準の MRL 設定においてや、規制のために用いられる 1 つの分析法として活用できるものと考えられた。

その他の課題として、国内流通する農産品における残留物濃度の海外 MRL への適合度を検証した結果、海外政府により設定された MRL の値がわが国において設定されている値に比べて大幅に小さい場合には、インポートトレランス申請や検査における分析法性能の補償水準の変更等が課題になることが明らかにされた。FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議(JMPR)が公開している作物残留試験データのデータベース化の検討にも取り組み、①農薬名、②作物名、③実施国名、④実施地域名、⑤実施年、⑥剤型、⑦農薬使用方法の ID、⑧投与回数、⑨投与率、⑩分析部位、⑪投与後日数、⑫残留物、⑬データタイプ、⑭データ(分析結果)等を要素として、約 10 種の農薬に対する 5000 件以上のデータを整理した。今後、データ利用の観点からも検討を進めより有効なデータベースとして構築していくことが考えられた。

#### 研究協力者

明治薬科大学薬学部

永山敏廣

日本食品分析センター

鳥海栄輔 中村歩 渡邊文子 伊佐川聡

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

松田りえ子

#### A. 研究目的

食品安全行政の国際統合は、消費者の健康保護と公正な貿易の 2 つの側面において基本であり絶対的に必要な取組である。農薬残留物規制においても国際統合の重要性は変わらない。例えば国際標準の農薬残留物規制においては、その取組の 1 つとして、農薬の適正使用の結果

としての残留物濃度をデータに基づき推定し、該当食品に対して最大残留基準値(Maximum Residue Limit ; MRL)を設定する。そして、この MRL への適合を検査し、農薬の適正使用については消費者の健康への懸念がないことを証明する。

現在わが国では、農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出拡大が図られてい

る。そのための方策の1つとして、農産品等に含まれる農薬残留物の量が輸出先国において設定された MRL に適合することまた、MRL が設定されていない場合等には必要とされるデータを科学的根拠として示し、MRL の設定を申請(インポートトレランス申請)することが挙げられている。国際標準となる MRL の設定あるいはインポートトレランスの申請には、農薬残留物濃度を示すデータ(作物残留試験データ)等の他に、規制等の目的において使用することができる

簡易で迅速な分析法も求められる。しかし、これまでのわが国においては、QuEChERS 法等の簡易で迅速な分析法の規制目的での使用に関して十分な検証が行われておらず、国産農産品等の輸出促進における障壁の1つになる可能性がある。

本研究では、国際標準の MRL 設定については国産農産品等の輸出促進に資する研究として、QuEChERS 法の厳密な性能評価、国内残留実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証、国際的な残留濃度データのデータベース化について検討した。以下、検討課題ごとに目的を示す。

#### **A-1. QuEChERS 法の厳密な性能評価**

近年、農薬残留物の簡易で迅速な分析法として QuEChERS 法が開発された。QuEChERS とは、Quick(迅速)、Easy(簡単)、Cheap(安価)、Effective(効率的)、Rugged(頑

健)、Safe(安全)の混成語であり、農薬残留物の分析に求められる様々な要件を満たす分析法として期待されている。農薬残留物の規制分野において、国際的にも急速に認められつつあり、規制のための分析法としてだけではなく、作物残留試験データの取得にも利用され始めている。

国産農産品の輸出促進の観点からは、国際標準の MRL 設定またインポートトレランスの申請に備え、QuEChERS 法の適用可否を明らかにしておくことが重要である。また国内においても、QuEChERS 法の利用が検討され始めているが、公的に示されてきた従来の分析法(公示分析法)との比較も含めた厳密な性能評価が最重要課題とされている。

そこで本研究では、代表的な手法として特定した QuEChERS 法を対象とし、農薬を投与した結果としての残留物を含む試料(インカード試料)の分析を通じて従来の分析法との比較も行いつつ、厳密な性能評価を行うことを目的とした。

#### **A-2. 残留物実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証**

農業に必要な最小量の農薬の使用が、MRL 設定の前提になる。この最小量の農薬を使用した結果として農産品に生じる残留物濃度を許容するための指標値が MRL である。農業に必要な農薬の最小量は、その国や地域の気候や病害虫等の発生により異なる。そのため、設定された MRL の値が国により異なる場合もあるが、科学

的根拠を示すことで合理性が認められる。

農産品等の輸出先国において当該農産品等を対象としたMRLが設定されていた場合、基本的には、そのMRLへの適合を確実にすることになる。しかし、先述のとおり、当該国における農薬の使用基準や、農薬登録が無く一律設定が背景になる場合には、設定されたMRLの値がわが国の農業により達成可能な値に比べ低くなる可能性がある。そのような場合に、わが国のMRLには適合しても、当該国では不適合になる場合も想像される。本研究では、そのように想像される事態が実際に発生する可能性の検証を目的として、国内流通する農産品等の残留濃度データを対象に、海外MRLへの適合度を検証した。

### A-3. 国際的な残留物濃度データのデータベース化

MRLの導出では、適正農業規範(GAP)に沿って登録された使用基準に従い農薬を投与した試験(作物残留試験)を行い、本試験により取得された実際の残留物濃度データを、合意された方法論(OECD MRL calculator を使用する方法論)により解析する。このMRL導出に使用する残留物濃度データ数が多いほど、可能性のある残留物濃度をより精確に推定することができる。現時点では国際的な規定はないが、JMPRの評価書やFAOマニュアル(FAO Plant production and protection paper 225 「Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum

residue levels in food and feed」)を見ると、主要な作物に関しては8データ以上が求められていると理解することができる。わが国においても、農薬登録に関する要求事項の最近の改訂(農薬の登録申請において提出すべき資料について、平成31年3月29日付け30消安第6278号農林水産省消費・安全局長通知)により、主要作物については6例以上の作物残留試験データが要求されるようになった。しかし、要求されるデータが取得困難である場合や、今後のMRLの見直しにおいて新たな作物残留試験の実施が困難になる場合等に備えて、既存データの活用検討を進めることは有益である。

本研究では、上記MRLの設定に活用可能な既存データとして、JMPRが評価書において公開している諸外国で実施された作物残留試験のデータに着目し、それらを活用し易くすることを目的として、データベース化を検討した。

## B. 研究方法

### B-1. QuEChERS法の厳密な性能評価

#### B-1-1. 試薬等

##### B-1-1-1. 標準品

- ・アゾキシストロビン標準品：純度99.8%(富士フィルム和光純薬製)
- ・ピリダリル標準品：純度99.5%(富士フィルム和光純薬製)
- ・ペンチオピラド標準品：純度98.2%(Supelco製)
- ・メタフルミゾン(*E*-異性体)標準品：純度

99.0%(富士フィルム和光純薬製)

・メタフルミゾン(Z-異性体)標準品：純度

99.2%(富士フィルム和光純薬製)

・メタフルミゾン代謝物 D 標準品：純度

99.4%(富士フィルム和光純薬製)

#### B-1-1-2. 試薬

・アセトン：残留農薬試験用(関東化学製)

・アセトニトリル、メタノール：高速液体クロマトグラフ用(関東化学製)

・塩化ナトリウム、ギ酸、酢酸アンモニウム：試薬特級(関東化学製)

・くえん酸三ナトリウム二水和物、無水硫酸マグネシウム：試薬特級(富士フィルム和光純薬製)

・くえん酸水素二ナトリウム 1.5 水和物：和光一級(富士フィルム和光純薬製)

#### B-1-1-3. 試液の調製

・0.1 vol%ギ酸：ギ酸 1 mL に水を加えて 1000 mL とした。

・1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液：酢酸アンモニウム 15.43 g を水に溶解し 200 mL とした。

・2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液：1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液 2 mL に水を加えて 1000 mL とした。

#### B-1-1-4. 標準溶液の調製

##### 1)標準原液の調製

・アゾキシストロビン：アゾキシストロビン標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容量フラスコに入れた。アセトンを加えて溶

解した後定容し、これをアゾキシストロビン標準原液(500 mg/L)とした。

・ピリダリル及びペンチオピラド：ピリダリル標準品 25 mg 及びペンチオピラド標準品 20 mg を精密に量り、以下同様に調製し、ピリダリル標準原液(500 mg/L)及びペンチオピラド標準原液(400 mg/L)とした。

・メタフルミゾン：メタフルミゾン(E-異性体)標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容量フラスコに入れた。アセトニトリルを加えて溶解した後定容し、これをメタフルミゾン(E-異性体)標準原液(500 mg/L)とした。メタフルミゾン(Z-異性体)標準品及びメタフルミゾン代謝物 D 標準品各 25 mg を精密に量り、以下同様に調製し、メタフルミゾン(Z-異性体)標準原液(500 mg/L)及びメタフルミゾン代謝物 D 標準原液(500 mg/L)とした。

##### 2)希釈用混合標準溶液の調製

各標準原液について、500 mg/L 溶液はその 2 mL、400 mg/L 溶液はその 2.5 mL を精密にとり、それぞれアセトニトリルを用いて正確に 50 mL に定容し、希釈用混合標準溶液(50 mg/L)とした。

##### 3)検量線用混合標準溶液の調製

表-1 に従い、はじめに希釈用混合標準溶液をアセトニトリルで希釈して標準溶液 A を調製し、次いで、順次希釈して、標準溶液 B~I を調製した。アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾ

ン(Z-異性体)は標準溶液 D~H を、メタフルミゾン代謝物 D は標準溶液 D~I を、それぞれの検量線用混合標準溶液とした。

## B-1-2. 装置

・粉砕攪拌機：ブリクサー(BLIXER-3D)  
[エフ・エム・アイ製]

・高速液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)

機種：LC 部；Nexera X2(LC30-AD)

[島津製作所製]

MS 部；LC/MS-8050

[島津製作所製]

解析ソフト：LabSolutions LCMS

[島津製作所製]

カラム：InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)

[ジーエルサイエンス製]

カラム温度：40 °C

## B-1-3. 分析用試料の調製

### B-1-3-1. インカード試料の場合

#### 1) コマツナ及びチンゲンサイ

インカード試料(有姿の作物)を作物種ごとに合一し、食品衛生法に基づき実施する検査に規定された手順(以下「検査手順」という)に従い、細切混合した。細切混合した試料(以下「アグリゲート試料」という)を、ほぼ等分量になるよう 20 分割した。20 個の分割試料から 10 個を無作為に抜き取り合一することで再アグリゲート試料 1 を、残りの 10 個を合一することで再アグリゲート試料 2 を調製した。再アグリゲ

ート試料 1 を再度検査手順に従い細切混合し、これを公示分析用試料とした。再アグリゲート試料 2 は、再度検査手順に従い細切混合した後、さらに、ほぼ等分量になるよう 20 分割した。20 個の分割試料から 10 個を無作為に抜き取り合一することで QuEChERS 用試料 1 とした。残り 10 個の分割試料を合一し凍結粉砕等を行い、QuEChERS 用試料 2 を調製した。

#### 2) ホウレンソウ

インカード試料(有姿の作物)を合一し、検査手順に従い細切混合することでアグリゲート試料を調製した。アグリゲート試料をほぼ等分量で 10 分割した。10 個の分割試料から 5 個を無作為に抜き取り合一することで再アグリゲート試料 1 を、残りの 5 個を合一することで再アグリゲート試料 2 を調製した。再アグリゲート試料 1 を再度検査手順に従い細切混合した試料を公示分析用試料とした。再アグリゲート試料 2 は、再度検査手順に従い細切混合した後さらに、ほぼ等分量で 8 分割した。8 個の分割試料から 4 個を無作為に抜き取り合一して QuEChERS 用試料 1 とした。残り 4 個の分割試料を合一し、凍結粉砕等を行い、QuEChERS 用試料 2 を調製した。

#### 3) QuEChERS 用試料 2 調製のための追加操作(凍結粉砕等)

粉砕攪拌機でドライアイスを適量粉砕し、付属容器を冷却した。この容器に試料の体積の約 2~5 倍の粉砕済ドライアイス

を入れた後、細切混合した試料を入れ、さらに粉碎済みドライアイスを少量加え、粉碎した。凍結粉碎した試料を別の容器に移し、蓋を少し開けた状態で-30℃の冷凍庫内に1日以上保存し、ドライアスを揮散した。

### B-1-3-2.管理用試料の場合

適正な分析操作等が行われたことを確認する目的から、管理用試料を調製し、インカード試料と併行条件下で分析した。管理用試料の調製方法は以下の通りである。

#### 1)コマツナ及びチンゲンサイ

B-1-4-1 に挙げる分析対象化合物が検出されないことをあらかじめ確認した有姿のコマツナあるいはチンゲンサイを、検査手順に従い細切混合した。この細切混合試料 400 g にアゾキシストロビン、ピリダリル、メタフルミゾン(*E*-異性体)、メタフルミゾン(*Z*-異性体)及びメタフルミゾン代謝物Dの各標準原液(500 mg/L)をそれぞれ 2 mL、ペンチオピラド標準原液(400 mg/L)を 2.5 mL 添加しよく混合し 30 分間放置した。放置後、インカード試料の場合と同様に操作した。この一連の調製操作により、アグリゲート試料 1 並びに 2 及び、QuEChERS 用試料 1 並びに 2 にそれぞれ対応する管理用試料を調製した。管理用試料における各分析対象化合物の名目上の濃度は、2.5 mg/kg となる。

#### 2)ハウレンソウ

コマツナやチンゲンサイと同様に、分析

対象化合物が検出されないことをあらかじめ確認した有姿のハウレンソウを、検査手順に従い細切混合した。この細切混合試料 200 g にアゾキシストロビン、ピリダリル、メタフルミゾン(*E*-異性体)、メタフルミゾン(*Z*-異性体)及びメタフルミゾン代謝物Dの各標準原液(500 mg/L)をそれぞれ 0.4 mL、ペンチオピラド標準原液(400 mg/L)を 0.5 mL 添加しよく混合し 30 分間放置した。放置後、インカード試料の調製と同様に操作した。この一連の調製操作により、アグリゲート試料 1 並びに 2 及び、QuEChERS 用試料 1 並びに 2 にそれぞれ対応する管理用試料を調製した。管理用試料における各分析対象化合物の名目上の濃度は、1 mg/kg となる。

### B-1-3-3.凍結保存安定性試験用試料の場合

凍結保存期間中の分析対象化合物の安定性を検証する目的で、凍結保存安定性試験を実施した。検査手順に従い細切混合したハウレンソウ 20 g に対し、各分析対象化合物の混合標準溶液(50 mg/L)を 0.2 mL 添加しよく混合することで凍結保存安定性試験用試料は調製した。調製した試料を-30℃に保存し、調製後(0 日目)また、5 日目及び、10 日目に分析した。

### B-1-4. 分析

#### B-1-4-1. 分析対象化合物

オクタノール・水分配係数(logPow)を指標として脂溶性の異なる農薬を選定し、本研究で使用したインカード試料の作成に



用いた。インカード試料の作成方法については、加藤による分担研究報告書を参照のこと。インカード試料に残留物として含まれることが予想され、よって分析対象とした化合物の農薬名を表-2 に示す。

## B-1-4-2. 分析法

### B-1-4-2-1. 測定用溶液の調製

#### 1) 公示一斉分析法：LC/MS による農薬等の一斉分析法

試料 20.0 g(ホウレンソウは 10.0 g)にアセトニトリル 50 mL を加えホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 20 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 100 mL として抽出液とした。抽出液を 0.5 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL(ホウレンソウは 25 mL)に定容して測定用溶液とした。アゾキシストロビンの分析ではさらに、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL に定容して測定用溶液とした。ペンチオピラドの分析ではさらに、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL に定容して測定用溶液とした。

再アグリゲート試料 1 に相当する管理用試料の分析時には、50 mL に定容した溶液を 1 mL(ホウレンソウは 2.5 mL)分取し、アセトニトリルで 5 mL に定容して測定用溶液とした。

#### 2) 公示個別分析法：アゾキシストロビン分

#### 析法、ピリダリル分析法、ペンチオピラド分析法及びメタフルミゾン分析法

試料 20.0 g(ホウレンソウは 10.0 g)にアセトン 100 mL を加えホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物に、アセトン 50 mL を加えてホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL として抽出液とした。メタフルミゾン代謝物 D の分析では、抽出液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL(ホウレンソウは 25 mL)に定容して測定用溶液とした。アゾキシストロビン、ピリダリル及びメタフルミゾン(Z-異性体)の分析では、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 20 mL に定容して測定用溶液とした。ペンチオピラド及びメタフルミゾン(E-異性体)の分析では、50 mL に定容した溶液を 1 mL 分取し、アセトニトリルで 50 mL に定容して測定用溶液とした。

再アグリゲート試料 1 に相当する管理用試料の分析時には、50 mL に定容した溶液を 1 mL(ホウレンソウは 2.5 mL)分取し、アセトニトリルで 5 mL に定容して測定用溶液とした。

#### 3) QuEChERS 法

試料 10 g(ホウレンソウは 5 g)にアセトニトリル 10 mL を加え 1 分間激しく振とうした。無水硫酸マグネシウム 4 g、塩化ナトリウム 1 g、くえん酸三ナトリウム二水和物 1 g 及び、くえん酸水素二ナトリウム 1.5 水和物 0.5 g を加え、1 分間激しく

振とうした。3000 rpm で5分間遠心分離した後のアセトニトリル層から1 mL 分取してアセトニトリルで25 mL に定容した。

アゾキシストロビン、ピリダリル及びメタフルミゾン(Z-異性体)の分析では、25 mL に定容した溶液を1 mL 分取し、アセトニトリルで20 mL に定容して測定用溶液とした。ペンチオピラド及びメタフルミゾン(E-異性体)の分析では、25 mL に定容した溶液を1 mL 分取し、アセトニトリルで50 mL に定容して測定用溶液とした。メタフルミゾン代謝物 D の分析では、25 mL に定容した溶液を1 mL 分取し、アセトニトリルで20 mL(ホウレンソウは10 mL)に定容して測定用溶液とした。

QuEChERS 用試料に相当する管理用試料の分析時には、25 mL に定容した溶液を1 mL(ホウレンソウは2.5 mL)分取し、アセトニトリルで5 mL に定容して測定用溶液とした。

#### B-1-4-2-2. 測定条件

1)アゾキシストロビン及びメタフルミゾン代謝物 D の LC-MS/MS 操作条件

移動相：A 液；2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

B 液；メタノール

A 液：B 液(30：70)

流量：0.2 mL/min

注入量：2 µL

コリジョンガス：アルゴン

モニターイオン等：表-3 の通り

2)ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)の LC-MS/MS 操作条件

移動相：A 液；2 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

B 液；メタノール

A 液：B 液(20：80)

流量：0.2 mL/min

注入量：2 µL

コリジョンガス：アルゴン

モニターイオン等：表-3 の通り

3)ピリダリルの LC-MS/MS 操作条件

移動相：A 液；0.1 vol% ぎ酸

B 液；メタノール

A 液：B 液(5：95)

流量：0.2 mL/min

注入量：2 µL

コリジョンガス：アルゴン

モニターイオン等：表-3 の通り

#### B-1-4-2-3. 検量線の作成

分析時ごとに、検量線用混合標準溶液を測定して、各分析対象化合物の重量とピーク面積から検量線(最小二乗法)を作成した。検量線の一例を図1に示す。

いずれの検量線についても、決定係数は $\geq 0.999$ となった。

#### B-1-4-3. 濃度の計算

各測定用溶液を LC-MS/MS に注入し計測されたピーク面積から、検量線を用いて各分析対象化合物の重量を逆推定後、次に従い試料における濃度を算出した。

## 1) コマツナ及びチンゲンサイの分析時

B-1-4-2-1. に示した測定用溶液の調製方法の違いに応じて、以下3通りの計算式を試料における各化合物濃度の算出に使用した。

・式 1:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×50 mL/2 μL×100 mL/0.5 mL×希釈率×1/20 g

・式 2:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×50 mL/2 μL×200 mL/1 mL×希釈率×1/20 g

・式 3:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×20 mL/2 μL×10 mL/1 mL×25 mL/1 mL×希釈率×1/10 g

## 2) ホウレンソウの分析時

B-1-4-2-1. に示した測定用溶液の調製方法の違いに応じて、以下3通りの計算式を試料における各化合物濃度の算出に使用した。

・式 1:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×25 mL/2 μL×100 mL/0.5 mL×希釈率×1/10 g

・式 2:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×25 mL/2 μL×200 mL/1 mL×希釈率×1/10 g

・式 3:濃度(mg/kg)=検量線から求めた重量(ng)×10 mL/2 μL×10 mL/1 mL×25 mL/1 mL×希釈率×1/5 g

## B-1-4-4. 定量下限値(LOQ)の推定

各分析法のLOQは、検量線の最下点として設計した分析対象化合物の量と、希釈

を含む測定用溶液の調製手順から、以下の通り、計算により推定した。

## 1) コマツナ及びチンゲンサイの分析時のLOQ

### 公示一斉分析法のLOQ

・全分析対象化合物について:  $0.0004 \text{ ng} \times 50 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 100 \text{ mL} / 0.5 \text{ mL} \times 1 / 20 \text{ g} = 0.1 \text{ mg/kg}$

### 公示個別分析法のLOQ

・アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)について:  
 $0.0004 \text{ ng} \times 50 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 200 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1 / 20 \text{ g} = 0.1 \text{ mg/kg}$

・メタフルミゾン代謝物 D について:  
 $0.00015 \text{ ng} \times 50 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 200 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1 / 20 \text{ g} = 0.0375 \text{ mg/kg} < 0.04 \text{ mg/kg}$

### QuEChERS法のLOQ

・アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)について:  
 $0.0004 \text{ ng} \times 20 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 10 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 25 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1 / 10 \text{ g} = 0.1 \text{ mg/kg}$

・メタフルミゾン代謝物 D について:  
 $0.00015 \text{ ng} \times 20 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 10 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 25 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1 / 10 \text{ g} = 0.0375 \text{ mg/kg} < 0.04 \text{ mg/kg}$

## 2) ホウレンソウ分析時のLOQ

### 公示一斉分析法のLOQ

・全分析対象化合物について:  $0.0004 \text{ ng} \times 25 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 100 \text{ mL} / 0.5 \text{ mL} \times 1 / 10 \text{ g} = 0.1 \text{ mg/kg}$

### 公示個別分析法の LOQ

・アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)について：  
 $0.0004 \text{ ng} \times 25 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 200 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1/10 \text{ g} = 0.1 \text{ mg/kg}$

・メタフルミゾン代謝物 D について：  
 $0.00015 \text{ ng} \times 25 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 200 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1/10 \text{ g} = 0.0375 \text{ mg/kg} < 0.04 \text{ mg/kg}$

### QuEChERS 法の LOQ

・アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)について：  
 $0.0004 \text{ ng} \times 10 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 10 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 25 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1/5 \text{ g} = 0.1 \text{ mg/kg}$

・メタフルミゾン代謝物 D について：  
 $0.00015 \text{ ng} \times 10 \text{ mL} / 2 \text{ } \mu\text{L} \times 10 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 25 \text{ mL} / 1 \text{ mL} \times 1/5 \text{ g} = 0.0375 \text{ mg/kg} < 0.04 \text{ mg/kg}$

## **B-2. 残留物実態濃度に基づく海外 MRL への適合度の検証**

厚生労働省医薬・生活衛生局食品基準審査課が収集した農薬残留物の検査結果から、国内産食品を対象としたとして報告されたデータを抜き出し、海外政府により設定されている MRL と比較した。2013 年から 2017 年までに取得されたデータを対象に解析した。

海外政府により設定されている MRL は、農林水産省が実施した、「輸出環境整備推進事業(主要国・地域の残留農薬基準値調査事業)」報告書並びに、諸外国における

残留農薬基準値に関する情報の品目別残留農薬基準値 ([https://www.maff.go.jp/j/shokusan/export/zannou\\_kisei.html](https://www.maff.go.jp/j/shokusan/export/zannou_kisei.html)) から引用した。ここには、13 種類の農作物(コメ、りんご、ぶどう、もも、なし、かんきつ類、温州みかん、いちご、かき、メロン、ながいも、かんしょ、茶)に対して、17 の国・地域(日本、Codex 委員会、香港、台湾、韓国、中国、シンガポール、マレーシア、インドネシア、タイ、ベトナム、米国、カナダ、オーストラリア、ニュージーランド、EU、ロシア、アラブ首長国連邦)が設定する MRL が調査されている。

本年度の研究では、対象とする農産品にいちごを選択し、国産いちごの農薬残留物検査データと上記国・地域において設定されている MRL とを比較した。いちごを対象に MRL 設定されている農薬は 287 種あり、このうち検査されていた農薬は 235 種、検査されていない農薬は 52 種であった。

台湾においては、MRL 設定されていない残留物は不検出とされている。シンガポールは、Codex 委員会が設定する MRL を自国の MRL として採用しており、Codex 委員会が MRL を設定していない残留物は含まれてはならないとされている。ベトナムも同様に、Codex 委員会が設定する MRL を自国の MRL として採用しており、Codex 委員会が MRL 設定していない農薬が残留する食品は輸入を認めないとされている。タイにおいては、MRL として不検出であることが規

定されている農薬がある。米国並びにオーストラリアは、MRL 設定されていない残留物は不検出としている。以上、多数の国が実施する農薬残留物規制に、不検出とする規定が含まれている。しかし、これら不検出として規定された残留物を分析対象化合物とする分析法の定量下限値(LOQ)あるいは検出下限値(LOD)が不明である。そのため不検出規定の場合に検査データと比較する指標値の基本を、0.005 mg/kg とすることにした。この値は、Codex 委員会における MRL 設定において、分析法の LOQ 未満の作物残留試験データしか得られなかった場合にデフォルトとされる 0.01 mg/kg の 1/2 の値である。しかし MRL としてより低い値の設定があることが確認された場合には、該当する MRL の 1/2 の値を指標とした。

分析法の真の性能あるいは証明されている性能によっては、検査結果としては不検出と判断されるが、実際には残留物を含んでおり場合によってはその濃度が MRL を超過していることも考えられる。例えば、MRL に設定された値よりも高い LOD の分析法で分析すれば、検査における判定は不検出となるが、より低い LOD の分析法で分析すれば、実際には MRL を超過していたことが明らかになる可能性もある。解析した検査データには、LOQ の情報が付随していた。そこでこの LOQ の情報を利用し、その 1/2 の値が分析結果として得られたことを仮定した MRL との比較も行った。

た。

### B-3. 国際的な残留物濃度データのデータベース化

作物残留試験により得られた農薬残留物濃度の国際的なデータとして、JMPR が作成する評価書(JMPR Evaluations)によって公開されているデータに着目した。

1993 年以降に発行された JMPR Evaluations は、FAO のウェブサイト(<http://www.fao.org/agriculture/crops/thematic-sitemap/theme/pests/jmpr/jmpr-rep/en/>) から入手可能である。本研究ではそのうち 2018 年に発行された JMPR Evaluations を入手した。残留物濃度データの報告のされ方は、評価者によってすなわち農薬によってある程度の多様性を有するため、まず始めに主要情報の欠損を防いで残留農薬データを整理するための様式(データベース化のための様式)について検討した。その後、JMPR Evaluations からのデータ抽出と様式を使用した整理を実際に行い、データベース化を試行した。

### C. D. 結果及び考察

#### CD-1. QuEChERS 法の厳密な性能評価

##### CD-1-1. 結果

##### 管理用試料の分析

インカード試料の分析時に、分析値の品質保証を目的として管理用試料を分析した。併行分析した各管理用試料 2 点の分析結果を表-4～表-9 に示した。

## 農薬残留物の安定性の評価

本研究で使用したインカード試料は、2019年の秋から冬にかけて採取され、試験所に送付するまでの期間は、有姿の状態 で凍結保存(-30°C以下)された。試験所送付後に分析用試料として調製され、-30°C以下の条件で保存された。

ここでは、分析用試料として調製されてから分析に供されるまでの期間をシミュレートして、農薬残留物の安定性を評価した。調製した凍結保存安定性試験用試料を、インカード試料と同一の保存条件(-30°C以下)で保存した。保存後、0日、5日及び10日目に保存試料の一部を取り出し、分析した。分析結果を表-10に示した。

## インカード試料の分析を通じた QuEChERS 法の性能評価

公示分析法 2 種(公示一斉分析法及び公示個別分析法)及び、QuEChERS 法によりインカード試料を分析した。QuEChERS 法により分析する試料の調製方法として、公示分析法と共通する細切混合の方法(QuEChERS 用試料 1)とさらに凍結粉碎する方法(QuEChERS 用試料 2)を検討した。各分析法による各試料の分析結果を表-11～表-16に示した。なお、分析する試料の点数は5点を基本としたが、作成されたインカード試料の量の制限を踏まえ、チンゲンサイ及びハウレンソウ試料を対象とした公示分析法による分析点数は3点とした。

## **CD-1-2. 考察**

インカード試料の使用は、本研究のキーファクターの1つである。日常的に行われる分析法の性能評価では、実行可能性を踏まえて添加試料が使用される。しかし、分析対象化合物の検出が認められない試料(コントロール試料)に分析対象化合物の標準品を添加して調製する添加試料には、農産品における農薬残留物の存在状態が正確に反映されていない可能性がある。例えば、通常の作物栽培において農薬が投与された場合には、植物による代謝の結果として農産品の成分であるタンパク質や糖とのコンジュゲートが形成される場合がある。しかし添加試料では、これらコンジュゲートを再現することができないと考えられる。また農薬等の転流や浸透移行の結果として、組織あるいは細胞によって農薬残留物の濃度に異なりが生じる可能性があるが、添加試料においてその異なりを再現することは難しい。

日常的な分析法の性能評価における添加試料使用の前提は、評価対象となる分析法の抽出力に疑問がないことである。残留物がコンジュゲート等を形成していたとしても、それらを抽出するために必要な物理化学的な能力(熱や溶媒の極性等)は十分であることが仮定される。明確に意識されることは少ないかも知れないが、このことを仮定とするからこそ、添加試料の分析結果から性能パラメータ(回収率や精度)を推定し評価することができる。

本研究においては、国際標準の MRL 設

定やインポートトレランス申請に必要であることから、従来の分析法の性能とも比較しながら、QuEChERS法の性能を厳密に評価することを目的とした。この厳密な性能評価には、インカード試料の分析が必要である。しかし、本研究は正式には2019年の11月に開始され、研究終了期限は2020年3月であった。そのため、インカード試料作成に必要な、作物栽培期間を十分に設けることはできなかった。また、適切なインカード試料を作成するための作物栽培管理方法の検討も不十分とならざるを得なかった。そのため、本研究に使用することのできるインカード試料は3種の葉菜類に限定されまた、その量も十分ではなく、変則的な分析計画を採用せざるを得なかった。今後の研究は、分析法の性能を評価するために、適切な作物種並びに量の要件を満たしたインカード試料の作成をまず検討した上で進める予定である。

### 管理用試料の分析

本研究で使用したインカード試料の作成では、分析法の性能評価が可能な程度に残留物濃度が高値になることを期待して、過剰量の農薬を投与し収穫までの期間を短くした。残留物濃度が高値になることが期待されるインカード試料から得られる分析値の品質保証を目的としたため、管理用試料における残留物濃度も、意図的に相当程度高くなるように設定した。具体的には全分析対象化合物を通じて、コマツナとチンゲンサイの管理用試料では2.5 mg/kg、

ホウレンソウの管理用試料では1.0 mg/kgの濃度になるよう設定し調製した。

アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(*E*-異性体)及びメタフルミゾン(*Z*-異性体)の回収率は、全ての管理用試料と分析法の組合せを通じて91~111%の範囲に含まれた(表-4~表-8)。これらの結果から、試料調製手順を含む分析が適正に実施されていることが確認され、インカード試料から得られた分析結果を解析する上で問題のないことが判明した。

管理用試料を2併行分析した結果ではあるが、アゾキシストロビン及びペンチオピラドを対象とする公示一斉分析法と個別分析法により得られる値には、若干大きな乖離が認められた。いずれの分析対象化合物の場合にも、個別分析法の回収率が一斉分析法の回収率に比べ約10%高く、より100%に近い値となっている。2つの分析法の回収率は70~120%の範囲に含まれ国が設定する分析法の性能規準を満たしているため、食品衛生法下で実施される検査に使用することは妥当である。しかし一方で、これら2つの分析法により同一試料を分析した場合には、分析値に上記の乖離が生じる可能性があることについて、留意すべきであろう。個別分析法は各分析対象化合物により特化した分析法として設計され、精製効果も高く、より高い性能を達成しているものと考察される。そこで本研究におけるインカード試料の値付けには、個別分析法により得られた結果を用いることと

した。

本研究において選定した分析対象化合物のうち、メタフルミゾン代謝物 D については、検討した試料と分析法との組合せを通じて、回収率が 19%~85%と大きく異なる結果となった。チンゲンサイを公示分析法により分析した場合にのみ、70%を超える回収率(85%)が得られているが、その他の試料と分析法との組合せから得られた回収率は 70%を下回っている。2 併行分析結果はよく一致しているが、比較的類似したマトリクスを持つと考えられる葉菜類の間、特にコマツナとチンゲンサイの間でも回収率が大きく異なる。実験計画上、取得された分析値の数が少ないため結論することはできないが、評価にあたり留意する必要性が示された。

### 農薬残留物の安定性の評価

保存した分析用試料中での農薬残留物の安定性を評価するために、細切混合したホウレンソウをマトリクスとした添加試料をインカード試料と同一条件(-30°C)で保存後、0 日、5 日及び 10 日目に分析した。その結果、アゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)の分析値は顕著に変化せず、保存開始後 10 日目の残存率は 97%以上であった。以上の結果から、インカード試料を分析用試料として調製した後の保存により、残留物濃度に顕著な変化がないことが確認された(表-10)。一方、メタフルミゾン代謝物 D

の分析値は、保存期間を通じて大きく減少傾向にあり、残存率は、5 日目で 46%、10 日目には 35%となった。そのため、インカード試料中のメタフルミゾン代謝物 D の分析は実施するが、その結果を評価しないことを決めた。

### インカード試料の分析を通じた QuEChERS 法の性能評価

先述の通り、管理用試料の分析結果に基づく考察を踏まえ、公示個別分析法により得られた分析結果によって、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのインカード試料における各残留物濃度を値づけした。ただし、メタフルミゾン代謝物 D を除く。各インカード試料における残留物濃度の付与値は以下の通りである。

・アゾキシストロビン：コマツナ;7.48 mg/kg、チンゲンサイ;5.42 mg/kg、ホウレンソウ;14.5 mg/kg。

・ピリダリル：コマツナ;8.22 mg/kg、チンゲンサイ;7.26 mg/kg、ホウレンソウ;9.13 mg/kg。

・ペンチオピラド：コマツナ;31.6 mg/kg、チンゲンサイ;37.7 mg/kg、ホウレンソウ;22.6 mg/kg。

・メタフルミゾン(E-異性体)：コマツナ;37.6 mg/kg、チンゲンサイ;26.1 mg/kg、ホウレンソウ;41.1 mg/kg。

・メタフルミゾン(Z-異性体)：コマツナ;13.8 mg/kg、チンゲンサイ;9.42 mg/kg、ホウレンソウ;12.4 mg/kg、(表-11~表-15)。

インカード試料におけるメタフルミゾ



ン代謝物 D の濃度は、先述の通り評価には使用しなかったが、参考として表-16 に示した。

値付けしたインカード試料は、検査手順に沿って細切混合試料(QuEChERS 用試料 1)及びさらに追加操作をして凍結粉碎試料(QuEChERS 用試料 2)として調製し、それぞれ QuEChERS 法に従い分析した。以下、分析対象化合物ごとに結果について考察する。

#### アゾキシストロビン

クロマトグラム例を図 2-1~2-2 に示す。いずれのピークも妨害なく測定可能であった。

コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのいずれが試料となる場合であっても、QuEChERS 用試料 1 及び 2 のそれぞれから付与値に近い分析値が得られた。QuEChERS 用試料 1 及び 2 から QuEChERS 法により得られた分析値の付与値に対する比率を表-17 に示す。QuEChERS 用試料 1 に比較して、わずかではあるが QuEChERS 用試料 2 から得られる分析値が高値になる傾向が観察された。

#### ピリダリル

クロマトグラム例を図 3-1~3-2 に示す。いずれのピークも妨害なく測定可能であった。

コマツナとチンゲンサイから QuEChERS 法により得られた値は、付与値に比べて若干低値となった。特に細切混合試料(QuEChERS 用試料 1)の分析値は低く、それらの付与値比率は 84%(コマツナ)と

78%(チンゲンサイ)となった(表-18)。凍結粉碎試料(QuEChERS 用試料 2)から得た分析値は QuEChERS 用試料 1 から得た分析値に比べより付与値に近く、付与値比率は 95%(コマツナ)と 86%(チンゲンサイ)となった。付与値は細切混合試料を公示個別分析法により分析した値に基づいている。使用した分析値の数が十分ではないため、付与値の確からしさをより高めることも必要である。一方で、コマツナ(チンゲンサイ)とピリダリル残留物の組合せについては、QuEChERS 法の抽出力が公示個別分析法の抽出力に比べて低く、この抽出力の差が試料の凍結粉碎によって見かけ上補われている結果であると解釈することもできるだろう。分析法の性能としては顕著な差ではないが、QuEChERS 法の特徴を明らかにする上では、今後開発されるインカード試料を用いた検討においても、注視すべき現象である。なお、ホウレンソウが基材のインカード試料からは付与値に近い値(対付与値率として 96%と 101%)が得られている。QuEChERS 用試料 1 に比較して、わずかではあるが QuEChERS 用試料 2 から得られる分析値が高値になる傾向は、アゾキシストロビンと同様である。

#### ペンチオピラド

クロマトグラム例を図 4-1~4-2 に示す。いずれのピークも妨害なく測定可能であった。

コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのいずれが試料となる場合であっても、QuEChERS 用試料 1 及び 2 のそれぞれか

ら付与値に近い分析値が得られた。QuEChERS用試料1及び2からQuEChERS法により得られた分析値の付与値に対する比率を表-19に示す。先に考察した2つの農薬同様、QuEChERS用試料1に比較して、わずかではあるがQuEChERS用試料2から得られる分析値が高値になる傾向が観察された。

#### メタフルミゾン

クロマトグラム例を図 5-1~5-3 及び図 6-1~6-2 に示す。いずれのピークも妨害なく測定可能であった。

メタフルミゾン E体及び Z 体ともに、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのいずれが試料となる場合であっても、QuEChERS用試料1及び2のそれぞれから付与値に近い分析値が得られた。

メタフルミゾンの食品衛生法食品規格に基づく基準値は、農産物にあつてはメタフルミゾン(E体)、メタフルミゾン(Z体)及び代謝物 D をメタフルミゾンに換算したものの和とされていることから、保存安定性の観点から適正な分析値を得ることができないことが明らかとなった代謝物 D を除く E体及び Z 体の分析値を合算した。その結果、合算値も付与値に近い値となることが確認された。Z体に比べE体の濃度が2~3倍程度高いため、合算値への寄与も当然高くなる。保存安定性の低さが明らかとなったため確実とは言えないが、インカード試料から得られた代謝物 D の濃度は、E体及びZ体の濃度の1/100程度であり、合算値への寄与は極めて小さいと

考えられる。

QuEChERS用試料1及び2からQuEChERS法により得られた分析値の付与値に対する比率を表-20に示す。先に考察した農薬と同様に、QuEChERS用試料1に比較して、わずかではあるがQuEChERS用試料2から得られる分析値が高値になる傾向が観察された。

#### **CD-1-3. まとめ**

葉物野菜におけるアゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド及びメタフルミゾンの残留物を対象に、QuEChERS法の性能の厳密な評価を試みた。

公示個別分析法の分析結果に基づき、コマツナ、チンゲンサイ及びホウレンソウのインカード試料におけるアゾキシストロビン、ピリダリル、ペンチオピラド、メタフルミゾン(E-異性体)及びメタフルミゾン(Z-異性体)濃度の値付けをした。そのうえで、公示された検査手順に含まれる細切混合法と、凍結粉碎法により分析用試料を調製し、QuEChERS法により分析した。その結果、保存安定性が低いことが明らかとなったメタフルミゾン代謝物を除き、付与値に近い分析値(对付与値率; 86%~110%)が得られることが明らかとなった。また、全てのマトリクスと分析対象化合物の組合せを通じて、分析用試料の調製方法として、細切粉碎に比べ凍結粉碎を用いた場合に、分析値がより高値になる傾向が見られた。

今後、物理化学的特性の異なる農薬と異なるマトリクスを持つ作物との組合せ数

を増加させる等してより詳細な検討を重ねることにより、QuEChERS法をインポートトレランスにおいて諸外国に示すことが可能になると同時に、わが国における国際標準のMRL設定や、規制のために用いられる1つの分析法としての課題解明にも大きく貢献するものとする。

## CD-2. 残留物実態濃度に基づく海外MRLへの適合度の検証

国産のいちごにおける農薬残留物の濃度が、海外政府が設定したMRLの値を超過する可能性のある検査件数を推定した。ただし、国内登録された農薬の使用基準に沿って農薬が使用されていたのであろうことには、あらかじめ言及しておく。解析結果の一部を表-21～表-36まで示す。表中、海外政府による規制において、不検出あるいは輸入を認めないとされている場合に方法の項に示した指標値を設定して場合にはセルを塗りつぶして示した。

2013年～2017年にかけてわが国において実施された検査において、国産いちごにおける農薬残留物の濃度が、海外政府が設定したMRLの値を超過した数が10件以上の農薬は、アセタミプリド、イミダクロプリド、エトキサゾール、クレソキシムメチル、ジフェノコナゾール、シフルフェナミド、シメコナゾール、チアクロプリド、テトラジホン、テブフェンピラド、トリフルミゾール、フェナリモル、フルフェノクスロン、プロシミドン、メパニピリム、ルフェヌロンであった。国内検査の結果とし

ては不検出と判断されるが、設定されているLOQの1/2の値がMRLを超過した数が10件以上の農薬は、BHC、DDT、アクリナトリン、アトラジン、アラクロール、アルドリン及びディルドリン、イソキサチオン、ウニコナゾールP、エチオン、エトリジアゾール、エンドスルファン、エンドリン、オキサジキシル、オキサミル、カズサホス、カルフェントラゾンエチル、カルボフラン、キナルホス、キノキシフェン、キノメチオナート、キントゼン、クレソキシムエチル、クロピラリド、クロマゾン、クロルピリホスメチル、クロルフェナピル、クロルフェンビンホス、クロルプロファミン、シアノホス、ジエトフェンカルブ、シハロトリン、シフルトリン、シプロコナゾール、シペルメトリン、シマジン、シメコナゾール、ジメトエート、テクナゼン、テトラコナゾール、テトラジホン、テブフェンピラド、テフルトリン、テルブホス、トリアジメノール、トリアジメホン、トリアレート、トリデモルフ、トリフルラリン、トルクロホスメチル、ナプロパミド、パラチオンメチル、ピテルタノール、ピリダベン、ピリプロキシフェン、ピリミフェジン、ピリミホスメチル、ピリメタニル、ビシクロゾリン、フェナミホス、フェニトロチオン、フェンバレレート、フェンプロピモルフ、ブタミホス、ブプロフェジン、フルシトリネート、フルトラニル、フルバリネート、プロシミドン、プロチオホス、ブromoプロピレート、ベナラキシル、ペルメトリン、ペンコナゾール、ペンディメタリン、ホスチ

アゼート、ホスメット、ホレート、マラチオン、メチダチオン、メトキシクロール、レナシルであった。これらの農薬を対象とした MRL としてわが国が設定する値に比べて、海外政府により設定された値がかなり低い場合がある。実際の残留物の濃度は不明であるが、分析法性能の保証水準が不適切となり、判定の合理性が低下する場合といえる。実際の残留物濃度が MRL の値を下回っていることが前提となるが、適切な LOQ(あるいは LOD。規制上の取扱の整理が必要)をもった分析法を用いて分析しなければ、判定の合理性は低くなる。つまり MRL の値に応じて、その値を下回る濃度を LOD とする分析法を用いて検査することが、相手先国の MRL への適合を証明し輸出するためには必要である。

### CD-3. 国際的な残留物濃度データのデータベース化

JMPR Evaluations により公開された作物残留試験データを整理するに当たり、データベース化後の利用を踏まえ、作成するデータ様式の項目には以下を設定することとした。①農薬名、②作物名、③実施国名、④実施地域名、⑤実施年、⑥剤型、⑦農薬使用方法の ID、⑧投与回数、⑨投与率、⑩分析部位、⑪投与後日数、⑫残留物、⑬データタイプ、⑭データ(分析結果)、⑮ JMPR Evaluations 中での掲載頁、⑯その他の情報。

上記項目のうち、⑦農薬使用方法の ID は、同一の農薬使用方法を特定するための

指標として追加した項目である。しかし、作物残留試験ごとのわずかな使用方法の違いを区別したために ID 数が大きくなった。利用可能な作残試験データの絞り込みを容易にするためにも、25%の変動範囲にある使用方法には同一 ID をつける等して、さらに整理することを検討できるかも知れない。⑬データタイプは、分析値が報告されている場合、報告されていない場合、LOQ 未満として報告されている場合の 3通りを識別するために追加した項目である。このデータ様式の他、提供された各国 GAP の情報と上記⑦の農薬使用方法の ID に対応する具体的な農薬使用方法をまとめた表を作成した。

1つの農薬に対して1つのエクセルファイルによりデータは整理した。農薬名をエクセルファイル名としており、解析が必要なデータはエクセルファイル名で検索することができる。アクセス等のソフトウェアについてデータベースを構築することについても考察したが、現状のデータ様式であればエクセルファイルにより区別しファイルを蓄積することでも使用上の不具合は無いと考える。構築したデータベースの一例として表-37 並びに表-38 に Chlorfenapyr について構築したデータベースの一部を例示する。

### E. 研究発表

なし

### F. 研究発表

なし

名称	調製濃度 (mg/L)	使用溶液	使用量 (mL)	定容量 (mL)
標準溶液 A	2	希釈用混合標準溶液 50 mg/L	1	25
標準溶液 B	0.1	標準溶液 A	1	20
標準溶液 C	0.01	標準溶液 B	2	20
標準溶液 D	0.002	標準溶液 C	2	10
標準溶液 E	0.0015	標準溶液 C	1.5	10
標準溶液 F	0.001	標準溶液 C	1	10
標準溶液 G	0.0005	標準溶液 C	1	20
標準溶液 H	0.0002	標準溶液 D	1	10
標準溶液 I	0.000075	標準溶液 E	1	20

表-1 検量線用混合標準溶液の調製

	農薬成分名	logPow
1	アゾキシストロビン	2.5(20°C)
2	ピリダリル	8.1(20°C)
3	ペンチオピラド	3.5
4	メタフルミゾン(E-異性体)	5.1
5	メタフルミゾン(Z-異性体)	4.4
6	メタフルミゾン代謝物 D	—

表-2 分析対象成分

	イオン化法	プレカーサーイオン ( <i>m/z</i> )	プロダクトイオン ( <i>m/z</i> )	Q1 Pre Bias(V)	CE(eV)	保持時間の 目安(分)
アゾキシストロビン	ESI(+)	404	372	-11	-16	4.5
ピリダリル	ESI(+)	490	109	-12	-37	5.1
ペンチオピラド	ESI(-)	358	149	18	24	4.0
メタフルミゾン代謝物 D	ESI(-)	288	142	11	29	5.8
メタフルミゾン(E-異性体)	ESI(-)	505	302	26	20	6.7
メタフルミゾン(Z-異性体)	ESI(-)	505	302	26	20	5.0

表-3 イオン化法、モニターイオン、Q1 Pre Bias、コリジョンエネルギー(CE)及び保持時間の目安

	コマツナ				チンゲンサイ				ハウレンソウ			
	公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法	
repeat	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2
1	2.401	2.586	2.595	2.688	2.410	2.613	2.462	2.498	0.993	1.022	1.061	1.024
2	2.261	2.562	2.600	2.738	2.445	2.618	2.338	2.416	0.947	0.961	1.047	1.021
mean	2.331	2.574	2.598	2.713	2.428	2.616	2.400	2.457	0.970	0.991	1.054	1.023
recovery (%)	93.2	103.0	103.9	108.5	97.1	104.6	96.0	98.3	97.0	99.1	105.4	102.3

表-4 管理用試料の分析結果(アゾキシストロビン)

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
repeat	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	2.506	2.605	2.642	2.658	2.542	2.553	0.987	0.994	0.968
2	2.302	2.295	2.595	2.614	2.533	2.686	0.920	1.007	0.974
mean	2.404	2.450	2.619	2.636	2.538	2.620	0.954	1.001	0.971
recovery (%)	96.2	98.0	104.7	105.4	101.5	104.8	95.4	100.1	97.1

表-5 管理用試料の分析結果(ピリダリル)

	コマツナ				チンゲンサイ				ハウレンソウ			
	公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法	
repeat	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2
1	2.383	2.508	2.614	2.774	2.375	2.651	2.568	2.623	0.970	0.990	1.121	0.986
2	2.165	2.481	2.606	2.731	2.392	2.623	2.458	2.617	0.911	0.919	1.078	0.967
mean	2.274	2.495	2.610	2.753	2.384	2.637	2.513	2.620	0.940	0.954	1.100	0.977
recovery (%)	91.0	99.8	104.4	110.1	95.3	105.5	100.5	104.8	94.0	95.4	110.0	97.7

表-6 管理用試料の分析結果(ペンチオピラド)

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
repeat	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	2.564	3.060	2.737	2.697	2.598	2.658	1.057	1.105	1.050
2	2.488	2.507	2.701	2.652	2.513	2.641	0.908	1.105	1.031
mean	2.526	2.784	2.719	2.675	2.556	2.650	0.982	1.105	1.041
recovery (%)	101.0	111.3	108.8	107.0	102.2	106.0	98.2	110.5	104.1

表-7 管理用試料の分析結果(メタフルミゾン; E-異性体)

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
repeat	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	2.586	2.800	2.744	2.646	2.532	2.601	0.967	1.049	1.003
2	2.516	2.443	2.710	2.629	2.421	2.529	0.908	1.007	1.017
mean	2.551	2.622	2.727	2.638	2.477	2.565	0.937	1.028	1.010
recovery (%)	102.0	104.9	109.1	105.5	99.1	102.6	93.7	102.8	101.0

表-8 管理用試料の分析結果(メタフルミゾン; Z-異性体)

repeat	コマツナ			チンゲンサイ			ホウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	1.279	0.614	1.639	2.133	1.367	1.855	0.693	0.283	0.194
2	1.200	0.579	1.545	2.111	1.460	1.470	0.615	0.264	0.198
mean	1.240	0.597	1.592	2.122	1.414	1.663	0.654	0.273	0.196
recovery (%)	49.6	23.9	63.7	84.9	56.5	66.5	65.4	27.3	19.6

表-9 管理用試料の分析結果(メタフルミゾン代謝物 D)

保存 日数	repeat	アゾキシストロビン			ピリダリル			ベンチピラド			メタフルミゾン(E異性体)			メタフルミゾン(Z異性体)			メタフルミゾン代謝物D		
		濃度 (mg/kg)	mean	残存率 (%)	濃度 (mg/kg)	mean	残存率 (%)	濃度 (mg/kg)	mean	残存率 (%)	濃度 (mg/kg)	mean	残存率 (%)	濃度 (mg/kg)	mean	残存率 (%)	濃度 (mg/kg)	mean	残存率 (%)
0日	1	0.561			0.550	0.522		0.570	0.547		0.567	0.548		0.580	0.561		0.549	0.545	
	2	0.523	0.542		0.494			0.523			0.529			0.543			0.541		
5日	1	0.530			0.477			0.527			0.527			0.543			0.225		
	2	0.533	0.532	98	0.499	0.488	93	0.530	0.528	97	0.531	0.529	97	0.543	0.543	97	0.272	0.248	46
10日	1	0.525			0.462			0.510			0.529			0.528			0.100		
	2	0.532	0.529	99	0.488	0.475	97	0.524	0.517	98	0.535	0.532	101	0.539	0.534	98	0.073	0.087	35

表-10 凍結保存安定性試験の結果

repeat	コマツナ				チンゲンサイ				ホウレンソウ			
	公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法	
	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2
1	6.93	7.62	7.75	8.16	4.67	5.48	4.89	5.37	13.6	14.5	15.8	16.3
2	6.80	7.37	7.86	7.96	4.86	5.47	4.74	5.38	13.8	14.6	15.4	16.3
3	6.94	7.56	7.75	8.10	4.89	5.31	5.12	5.36	14.1	14.4	14.9	16.5
4	7.23	7.47	7.74	8.18	-	-	5.42	5.40	-	-	14.9	15.4
5	6.82	7.36	7.14	7.95	-	-	5.21	5.30	-	-	14.6	15.4
mean	6.94	7.48	7.65	8.07	4.81	5.42	5.08	5.36	13.8	14.5	15.1	16.0
RSD(%)	2.5	1.5	3.8	1.4	2.5	1.8	5.3	0.7	1.8	0.7	3.2	3.4

表-11 インカード試料の分析結果(アゾキシストロビン, mg/kg)

repeat	コマツナ			チンゲンサイ			ホウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	8.28	6.86	7.94	7.52	5.64	6.11	9.41	9.25	9.25
2	8.33	7.00	7.71	7.05	5.29	6.02	9.39	9.08	9.20
3	8.44	7.12	7.93	7.20	5.52	6.30	8.60	8.49	9.51
4	8.45	6.86	7.71	-	5.69	6.49	-	8.46	9.35
5	7.59	6.81	7.57	-	6.11	6.19	-	8.32	8.90
mean	8.22	6.93	7.77	7.26	5.65	6.22	9.13	8.72	9.24
RSD(%)	4.4	1.8	2.1	3.3	5.3	2.9	5.1	4.8	2.4

表-12 インカード試料の分析結果(ピリダリル, mg/kg)



repeat	コマツナ				チンゲンサイ				ハウレンソウ			
	公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法		公示分析法		QuEChERS法	
	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2	一斉	個別	試料1	試料2
1	27.7	31.7	32.7	33.6	31.4	38.2	35.8	39.3	20.8	22.1	25.4	24.9
2	28.4	30.9	31.6	32.5	32.0	37.3	33.3	39.8	21.0	23.5	24.4	24.8
3	28.6	32.0	29.6	32.5	32.5	37.7	37.3	40.9	21.5	22.2	23.3	24.0
4	29.5	31.3	31.4	33.4	-	-	41.2	40.6	-	-	22.8	24.1
5	28.5	32.2	29.8	33.2	-	-	38.1	39.9	-	-	21.6	23.4
mean	28.5	31.6	31.0	33.0	32.0	37.7	37.1	40.1	21.1	22.6	23.5	24.2
RSD(%)	2.3	1.7	4.2	1.6	1.7	1.2	7.8	1.6	1.7	3.5	6.2	2.6

表-13 インカード試料の分析結果(ペンチオピラド, mg/kg)

repeat	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	37.0	38.0	38.9	26.2	24.8	26.5	40.8	46.1	45.1
2	36.8	38.2	38.3	26.0	23.5	27.1	42.2	43.9	45.8
3	38.4	37.1	39.1	26.0	26.1	27.7	40.3	42.2	45.9
4	37.9	38.5	40.0	-	29.5	27.5	-	41.8	44.2
5	37.9	34.8	39.2	-	27.1	27.6	-	40.2	44.2
mean	37.6	37.3	39.1	26.1	26.2	27.3	41.1	42.8	45.0
RSD(%)	1.8	4.0	1.6	0.4	8.7	1.8	2.4	5.2	1.8

表-14 インカード試料の分析結果(メタフルミゾン;E-異性体, mg/kg)

repeat	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	13.6	13.5	14.4	9.44	8.98	9.76	12.3	13.4	13.4
2	13.7	14.0	14.2	9.34	8.44	9.95	12.6	13.0	13.7
3	13.9	13.7	14.5	9.48	9.50	10.0	12.4	12.5	13.5
4	13.8	13.7	14.5	-	10.5	10.1	-	12.4	12.8
5	13.8	12.9	14.3	-	9.90	9.95	-	12.0	12.7
mean	13.8	13.6	14.4	9.42	9.46	9.95	12.4	12.7	13.2
RSD(%)	0.8	3.0	0.9	0.8	8.4	1.2	1.2	4.3	3.4

表-15 インカード試料の分析結果(メタフルミゾン;Z-異性体, mg/kg)

repeat	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法		公示分析法	QuEChERS法	
	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2	個別	試料1	試料2
1	0.07	0.16	0.13	0.04	0.09	0.05	(0.03)	0.07	0.06
2	0.07	0.14	0.14	0.04	0.08	0.05	(0.03)	0.07	0.06
3	0.07	0.14	0.11	0.04	0.10	0.05	(0.03)	0.07	0.06
4	0.07	0.12	0.13	-	0.09	0.05	-	0.06	0.05
5	0.07	0.12	0.13	-	0.09	0.05	-	0.06	0.06
mean	0.07	0.14	0.13	0.04	0.09	0.05	(0.03)	0.07	0.06
RSD(%)	0.0	12.3	8.6	0.0	7.9	0.0	0.0	8.3	7.7

表-16 インカード試料の分析結果(メタフルミゾン代謝物 D, mg/kg)

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2
分析値 (mg/kg)	7.48	7.65	8.07	5.42	5.08	5.36	14.5	15.1	16.0
对付与値率(%)	100.0	102.3	107.9	100.0	93.7	98.9	100.0	104.3	110.2
対試料 1 比率 (%)			105.5			105.6			105.7

表-17 アズキシストロビン分析値の对付与値率

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2
分析値 (mg/kg)	8.22	6.93	7.77	7.26	5.65	6.22	9.13	8.72	9.24
对付与値率(%)	100.0	84.3	94.6	100.0	77.9	85.7	100.0	95.5	101.2
対試料 1 比率 (%)			112.2			110.1			106.0

表-18 ピリダリル分析値の对付与値率

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2
分析値 (mg/kg)	31.6	31.0	33.0	31.6	31.0	33.0	31.6	31.0	33.0
对付与値率(%)	100.0	98.1	104.5	100.0	98.1	104.5	100.0	98.1	104.5
対試料 1 比率 (%)			106.5			106.5			106.5

表-19 ペンチオピラド分析値の对付与値率

	コマツナ			チンゲンサイ			ハウレンソウ		
	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2	値付け値	試料 1	試料 2
メタフルミゾン E									
分析値 (mg/kg)	37.6	37.3	39.1	26.1	26.2	27.3	41.1	42.8	45.0
对付与値率(%)	100.0	99.3	104.0	100.0	100.5	104.7	100.0	104.2	109.6
対試料 1 比率 (%)	/	/	104.8	/	/	104.1	/	/	105.1
メタフルミゾン Z									
分析値 (mg/kg)	13.8	13.6	14.4	9.42	9.46	9.95	12.4	12.7	13.2
对付与値率(%)	100.0	98.5	104.5	100.0	100.5	105.6	100.0	101.8	106.3
対試料 1 比率 (%)	/	/	106.0	/	/	105.2	/	/	104.4
メタフルミゾン E&Z									
分析値 (mg/kg)	51.4	50.9	53.5	35.5	35.7	37.2	53.5	55.5	58.3
对付与値率(%)	100.0	99.0	104.1	100.0	100.6	104.8	100.0	103.7	109.0
対試料 1 比率 (%)	/	/	105.1	/	/	104.4	/	/	105.0

表-20 メタフルミゾン分析値の对付与値率

農薬名	検査数	N D数	検出数
アセタミプリド	365	308	57
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	3	0	0
CODEX	0.5	0	3
香港	3	0	0
台湾	1	0	0
韓国	1	0	0
中国	2	0	0
シンガポール	0.5	0	3
マレーシア	0.5	0	3
インドネシア	0.5	0	3
タイ	0.5	0	3
ベトナム	0.5	0	3
米国	0.6	0	1
カナダ	0.6	0	1
オーストラリア	0.1	0	18
ニュージーランド	0.1	0	18
EU	0.5	0	3
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.5	0	3
サウジアラビア	0.5	0	3

表-21 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(アセタミプリド)

農薬名	検査数	N D数	検出数
イミダクロプリド	503	434	69
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	0.4	1	10
CODEX	0.5	0	8
香港	0.5	0	8
台湾	1	0	1
韓国	0.4	1	10
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.5	0	8
マレーシア	0.5	0	8
インドネシア	0.5	0	8
タイ	0.5	0	8
ベトナム	0.5	0	8
米国	0.5	0	8
カナダ	0.5	0	8
オーストラリア	0.5	0	8
ニュージーランド	0.2	1	16
EU	0.5	0	8
ロシア	3	0	0
UAE	0.5	0	8
サウジアラビア	0.5	0	8

表-22 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(イミダクロプリド)

農薬名	検査数	N D数	検出数
エトキサゾール	440	417	23
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	0.5	0	1
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	0.5	0	1
韓国	0.5	0	1
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	6	23
マレーシア	0.01	6	22
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	6	22
ベトナム	0.005	6	23
米国	0.5	0	1
カナダ	0.5	0	1
オーストラリア	0.2	0	5
ニュージーランド	0.1	0	8
EU	0.2	0	5
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.2	0	5
サウジアラビア	0.2	0	5

表-23 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(エトキサゾール)

農薬名	検査数	N D数	検出数
クレソキシムメチル	588	515	73
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	5	0	0
CODEX	-	0	0
香港	5	0	0
台湾	3	0	0
韓国	1	0	1
中国	2	0	0
シンガポール	0.005	16	70
マレーシア	0.01	16	61
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	16	61
ベトナム	0.005	16	70
米国	0.005	16	70
カナダ	0.1	1	23
オーストラリア	1.5	0	0
ニュージーランド	0.1	1	23
EU	1.5	0	0
ロシア	1	0	1
UAE	1.5	0	0
サウジアラビア	1.5	0	0

表-24 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(クレソキシムメチル)

農薬名	検査数	N D数	検出数
ジフェノコナゾール	497	482	15
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	2	0	0
CODEX	2	0	0
香港	5	0	0
台湾	1	0	0
韓国	0.5	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	2	0	0
マレーシア	2	0	0
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	2	0	0
ベトナム	0.005	9	14
米国	2.5	0	0
カナダ	2.5	0	0
オーストラリア	0.4	0	0
ニュージーランド	0.1	1	4
EU	0.5	0	0
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.5	0	0
サウジアラビア	0.5	0	0

表-25 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(ジフェノコナゾール)



農薬名	検査数	N D数	検出数
シフルフェナミド	344	323	21
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	0.7	0	0
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	0.5	0	0
韓国	0.5	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	1	19
マレーシア	0.01	1	14
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	1	14
ベトナム	0.005	1	19
米国	0.2	0	0
カナダ	0.2	0	0
オーストラリア	0.01	1	14
ニュージーランド	0.05	0	5
EU	0.04	0	5
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.04	0	5
サウジアラビア	0.04	0	5

表-26 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(シフルフェナミド)

農薬名	検査数	N D数	検出数
シメコナゾール	368	333	35
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	3	0	0
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	0.005	17	33
韓国	0.3	0	1
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	17	33
マレーシア	0.01	17	24
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	17	24
ベトナム	0.005	17	33
米国	0.005	17	33
カナダ	0.1	1	5
オーストラリア	0.005	17	33
ニュージーランド	0.1	1	5
EU	0.01	17	24
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.01	17	24
サウジアラビア	0.01	17	24

表-27 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(シメコナゾール)

農薬名	検査数	N D数	検出数
チアクロプリド	412	397	15
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	5	0	0
CODEX	1	0	0
香港	1	0	0
台湾	0.01	0	13
韓国	2	0	0
中国	1	0	0
シンガポール	1	0	0
マレーシア	1	0	0
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	1	0	0
ベトナム	1	0	0
米国	0.005	0	14
カナダ	0.1	0	6
オーストラリア	1	0	0
ニュージーランド	1	0	0
EU	1	0	0
ロシア	1	0	0
UAE	1	0	0
サウジアラビア	1	0	0

表-28 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(チアクロプリド)

農薬名	検査数	N D数	検出数
テトラジホン	505	485	20
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	1	0	0
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	0.005	17	20
韓国	2	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	17	20
マレーシア	2	0	0
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	17	17
ベトナム	0.005	17	20
米国	0.005	17	20
カナダ	5	0	0
オーストラリア	5	0	0
ニュージーランド	0.1	0	7
EU	0.01	17	17
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.01	17	17
サウジアラビア	0.01	17	17

表-29 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(テトラジホン)

農薬名	検査数	N D数	検出数
テブフェンピラド	577	551	26
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	1	0	0
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	1	0	0
韓国	0.5	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	19	25
マレーシア	0.01	19	23
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	19	23
ベトナム	0.005	19	25
米国	0.005	19	25
カナダ	0.1	1	2
オーストラリア	0.005	19	25
ニュージーランド	0.1	1	2
EU	1	0	0
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	1	0	0
サウジアラビア	1	0	0

表-30 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(テブフェンピラド)

農薬名	検査数	N D数	検出数
トリフルミゾール	109	92	17
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	1	0	0
CODEX	-	0	0
香港	2	0	0
台湾	1	0	0
韓国	2	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	5	17
マレーシア	0.01	5	12
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	5	12
ベトナム	0.005	5	17
米国	2	0	0
カナダ	2	0	0
オーストラリア	0.005	5	17
ニュージーランド	0.1	0	0
EU	0.2	0	0
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.2	0	0
サウジアラビア	0.2	0	0

表-31 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(トリフルミゾール)

農薬名	検査数	N D数	検出数
フェナリモル	619	608	11
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	1	0	0
CODEX	1	0	0
香港	1	0	0
台湾	0.5	0	0
韓国	1	0	0
中国	1	0	0
シンガポール	1	0	0
マレーシア	1	0	0
インドネシア	1	0	0
タイ	1	0	0
ベトナム	1	0	0
米国	0.005	19	11
カナダ	0.1	0	3
オーストラリア	0.005	19	11
ニュージーランド	0.1	0	3
EU	0.3	0	1
ロシア	1	0	0
UAE	1	0	0
サウジアラビア	1	0	0

表-32 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(フェナリモル)

農薬名	検査数	N D数	検出数
フルフェノクスロン	372	348	24
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	0.5	0	0
CODEX	-	0	0
香港	0.5	0	0
台湾	0.01	0	20
韓国	0.3	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	0	22
マレーシア	0.01	0	20
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	0	20
ベトナム	0.005	0	22
米国	0.005	0	22
カナダ	0.1	0	1
オーストラリア	0.005	0	22
ニュージーランド	0.1	0	1
EU	0.05	0	7
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	0.05	0	7
サウジアラビア	0.05	0	7

表-33 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(フルフェノクスロン)



農薬名	検査数	N D数	検出数
プロシミドン	600	554	46
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	5	0	0
CODEX	-	0	0
香港	10	0	0
台湾	5	0	0
韓国	10	0	0
中国	10	0	0
シンガポール	0.005	16	45
マレーシア	0.01	16	43
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	16	43
ベトナム	0.005	16	45
米国	0.005	16	45
カナダ	0.1	0	26
オーストラリア	0.02	16	38
ニュージーランド	5	0	0
EU	0.01	16	43
ロシア	10	0	0
UAE	0.01	16	43
サウジアラビア	0.01	16	43

表-34 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(プロシミドン)

農薬名	検査数	N D数	検出数
メパニピリム	141	112	29
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	10	0	0
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	1	0	1
韓国	3	0	0
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	0	29
マレーシア	0.01	0	26
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	0	26
ベトナム	0.005	0	29
米国	1.5	0	0
カナダ	0.1	0	11
オーストラリア	0.005	0	29
ニュージーランド	0.1	0	11
EU	3	0	0
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	3	0	0
サウジアラビア	1.5	0	0

表-35 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(メパニピリム)

農薬名	検査数	N D数	検出数
ルフエヌロン	274	253	21
国名	基準値	LODの1/2が基準値を超過した数	分析値が基準値を超過した数
日本	1	0	0
CODEX	-	0	0
香港	[☆]	0	0
台湾	0.5	0	1
韓国	0.5	0	1
中国	基準値なし	0	0
シンガポール	0.005	5	19
マレーシア	0.01	0	16
インドネシア	基準値なし	0	0
タイ	0.01	0	16
ベトナム	0.005	5	19
米国	0.005	5	19
カナダ	0.1	0	5
オーストラリア	0.005	5	19
ニュージーランド	0.1	0	5
EU	0.01	0	16
ロシア	基準値なし	0	0
UAE	1	0	0
サウジアラビア	1	0	0

表-36 諸外国政府が設定した MRL への国産いちごにおける農薬残留物濃度の適合度の検証(ルフエヌロン)

Pesticide	Crop	Country	Site	Year	Formulation	Application ID	No. of application(RTI)	Application	Part	DALA (DAT)	Residue Compound	Data Type (conc, NQ, -)	Data	Page	Other Information
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	0	Chlorfenapyr	Conc	0.24	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	0	CL303268	NQ	0.01	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	15	Chlorfenapyr	Conc	0.11	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	15	CL303268	NQ	0.01	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	30	CL303268	NQ	0.01	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	45	Chlorfenapyr	Conc	0.013	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Ponta Grossa	2016	SC	Chlorfenapyr_1	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80	Seeds	45	CL303268	NQ	0.01	45	G150192, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Arapoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	0	Chlorfenapyr	Conc	1.9	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months

表 37-1 農薬残留物濃度データデータベースの例(Chlorfenapyr)

Pesticide	Crop	Country	Site	Year	Formulation	Application ID	No. of application(RT)	Application	Part	DALA (DAT)	Residue Compound	Data Type (conc, NQ, -)	Data	Page	Other Information
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	0	CL303268	NQ	0.01	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	15	Chlorfenapyr	Conc	0.21	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	15	CL303268	NQ	0.01	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	30	CL303268	NQ	0.01	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	45	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Brazil	Aropoti	2016	SC	Chlorfenapyr_2	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78	Seeds	45	CL303268	NQ	0.01	45	G150193, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 7000 IPRO)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	0	Chlorfenapyr	Conc	1.9	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 7000 IPRO)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	0	CL303268	NQ	0.01	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 7000 IPRO)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	15	Chlorfenapyr	Conc	0.033	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months

表 37-2 農薬残留物濃度データベースの例(Chlorfenapyr)

Pesticide	Crop	Country	Site	Year	Formulation	Application ID	No. of application(RTI)	Application	Part	DALA (DAT)	Residue Compound	Data Type (conc, NQ, -)	Data	Page	Other Information
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 7000 IPRO)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	15	CL303268	NQ	0.01	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	30	CL303268	NQ	0.01	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	45	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Itaberá	2016	SC	Chlorfenapyr_3	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85	Seeds	45	CL303268	NQ	0.01	45	G150194, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	0	Chlorfenapyr	Conc	0.41	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	0	CL303268	NQ	0.01	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	15	Chlorfenapyr	Conc	0.013	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	15	CL303268	NQ	0.01	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months

表 v37-3 農薬残留物濃度データデータベースの例(Chlorfenapyr)

Pesticide	Crop	Country	Site	Year	Formulation	Application ID	No. of application(RTI)	Application	Part	DALA (DAT)	Residue Compound	Data Type (conc, NQ, -)	Data	Page	Other Information
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	30	CL303268	NQ	0.01	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	45	Chlorfenapyr	NQ	0.01	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Tibagi	2016	SC	Chlorfenapyr_4	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	45	CL303268	NQ	0.01	45	G150195, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 7000 IPRO)	Brazil	Coronel Macedo	2016	SC	Chlorfenapyr_5	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH77,78,79	Seeds	30	Chlorfenapyr	Conc	0.019	45	G150196, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 7000 IPRO)	Brazil	Coronel Macedo	2016	SC	Chlorfenapyr_5	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH77,78,79	Seeds	30	CL303269	NQ	0.01	45	G150196, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Carambei	2016	SC	Chlorfenapyr_6	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH72,73,74	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	46	G150197, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Carambei	2016	SC	Chlorfenapyr_6	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH72,73,74	Seeds	30	CL303269	NQ	0.01	46	G150197, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Castro	2016	SC	Chlorfenapyr_7	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	46	G150198, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 5909 RG)	Brazil	Castro	2016	SC	Chlorfenapyr_7	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79	Seeds	30	CL303272	NQ	0.01	46	G150198, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 7000 IPRO)	Brazil	Palmeira	2015	SC	Chlorfenapyr_8	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,79	Seeds	30	Chlorfenapyr	NQ	0.01	46	G150199, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months

表 37-4 農薬残留物濃度データベースの例(Chlorfenapyr)

Pesticide	Crop	Country	Site	Year	Formulation	Application ID	No. of application(RTI)	Application	Part	DALA (DAT)	Residue Compound	Data Type (conc, NQ, -)	Data	Page	Other Information
Chlorfenapyr	Soya beans (NA 7001 IPRO)	Brazil	Palmeira	2015	SC	Chlorfenapyr_8	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,79	Seeds	30	CL303275	NQ	0.01	46	G150199,CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	0	Chlorfenapyr	Conc	0.21	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	0	CL303278	NQ	0.01	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	15	Chlorfenapyr	Conc	0.026	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	15	CL303279	NQ	0.01	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	30	Chlorfenapyr	Conc	0.024	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	30	CL303280	NQ	0.01	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	45	Chlorfenapyr	Conc	0.046	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Ponta Grossa	2017	SC	Chlorfenapyr_9	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85	Seeds	45	CL303281	NQ	0.01	46	G150200, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months
Chlorfenapyr	Soya beans (M5917 IPRO)	Brazil	Itaberá	2017	SC	Chlorfenapyr_10	3(5,5)	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH73,75,77	Seeds	30	Chlorfenapyr	Conc	0.024	46	G150201, CHLORFEN_004 Method: G0001/01 Storage: 9 months

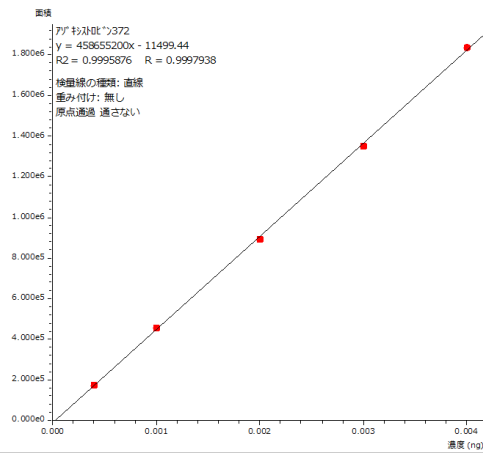
表 37-5 農薬残留物濃度データベースの例(Chlorfenapyr)



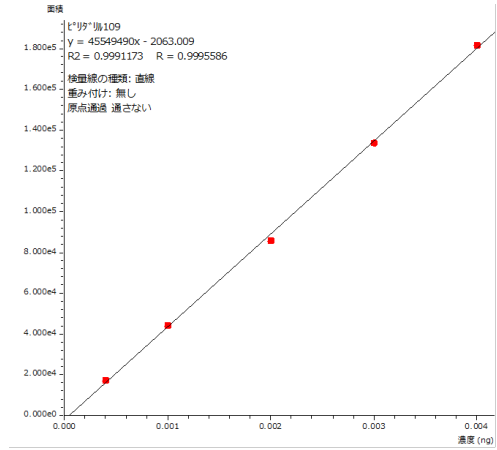
Pesticide	Crop	Application ID	Application
Chlorfenapyr	Soya beans, dry	GAP; Argentina	n=2; 0.19kg ai/ha; Growth stage at last treatment: In infestation
Chlorfenapyr	Soya beans, dry	GAP; Bolivia	n=1; 0.24kg ai/ha
Chlorfenapyr	Soya beans, dry	GAP; Brazil	n=3; 0.29kg ai/ha; Growth stage at last treatment: In infestation, 5 day interval
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Chlorfenapyr_1	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,80
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Chlorfenapyr_2	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,76,78
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 7000 IPRO)	Chlorfenapyr_3	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,79,85
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Chlorfenapyr_4	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 7000 IPRO)	Chlorfenapyr_5	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH77,78,79
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Chlorfenapyr_6	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH72,73,74
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 5909 RG)	Chlorfenapyr_7	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,77,79
Chlorfenapyr	Soya beans(NA 7001 IPRO)	Chlorfenapyr_8	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH75,78,79
Chlorfenapyr	Soya beans(M5917 IPRO)	Chlorfenapyr_9	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH79,83,85
Chlorfenapyr	Soya beans(M5917 IPRO)	Chlorfenapyr_10	n=3; Interval=5,5d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH73,75,77
Chlorfenapyr	Soya beans(BRSGO 7950)	Chlorfenapyr_11	n=3; Interval=5-10d; 0.24,0.24,0.24kg ai/ha; 0.3,0.3,0.3kg ai/hL, Growth stage: BBCH89,86,79,74
Chlorfenapyr	Soya beans(BRSGO 7950)	Chlorfenapyr_12	n=3; Interval=5-10days; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH89,86,79,74
Chlorfenapyr	Soya beans(BRSGO 7950)	Chlorfenapyr_13	n=3; Interval=5-10days; 0.36kg ai/ha; 0.45kg ai/hL, Growth stage: BBCH89,86,79,74
Chlorfenapyr	Soya bean(ARS 5909 - Apolo)	Chlorfenapyr_14	n=3; Interval=5-10d; 0.24,0.24,0.24kg ai/ha; 0.3,0.3,0.3kg ai/hL, Growth stage: BBCH97,81,79,79
Chlorfenapyr	Soya bean(ARS 5909 - Apolo)	Chlorfenapyr_15	n=3; Interval=5-10d; 0.3,0.3,0.3kg ai/ha; 0.38,0.38,0.38kg ai/hL, Growth stage: BBCH97,81,79,79
Chlorfenapyr	Soya bean(ARS 5909 - Apolo)	Chlorfenapyr_16	n=3; Interval=5-10d; 0.36,0.36,0.36kg ai/ha; 0.45,0.45,0.45kg ai/hL, Growth stage: BBCH97,81,79,79

表 38 農薬使用方法 ID と投与率、投与回数情報整理の例

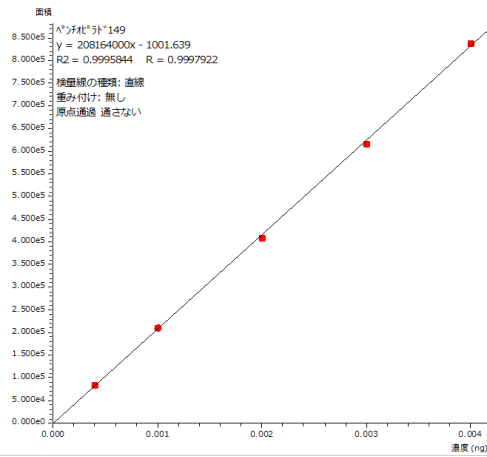
### アゾキシストロビン



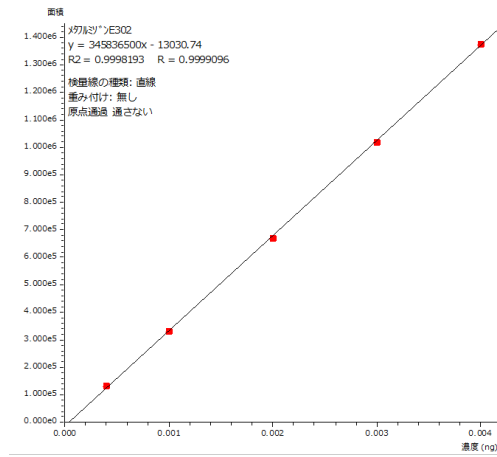
### ピリダリル



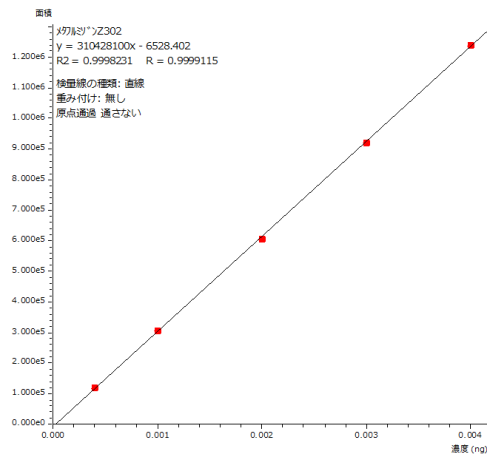
### ペンチオピラド



### メタフルミゾン(E-異性体)



### メタフルミゾン(Z-異性体)



### メタフルミゾン代謝物 D

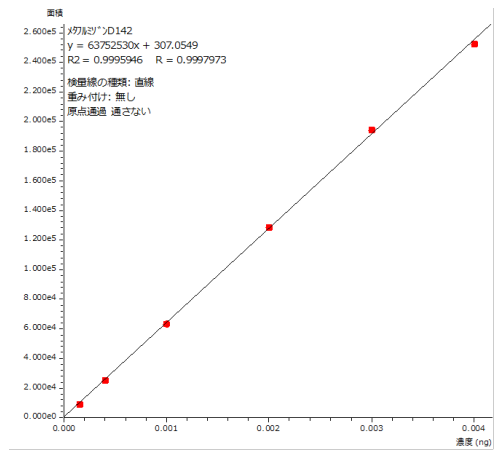
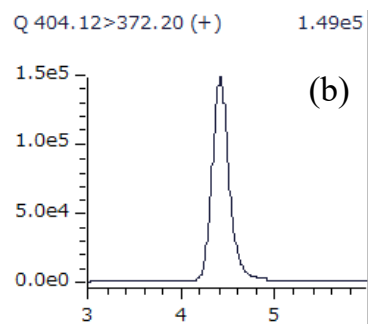
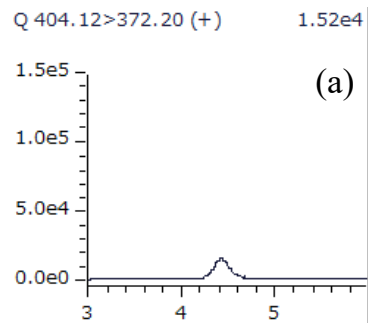


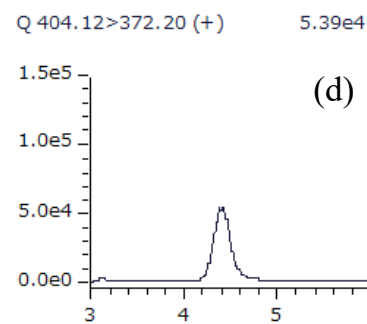
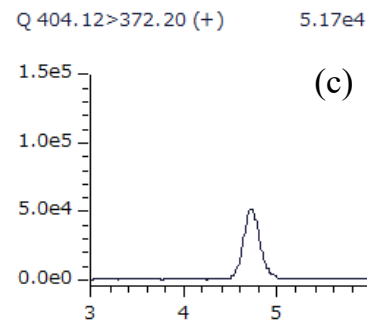
図-1 各分析対象化合物の検量線の一例

標準溶液

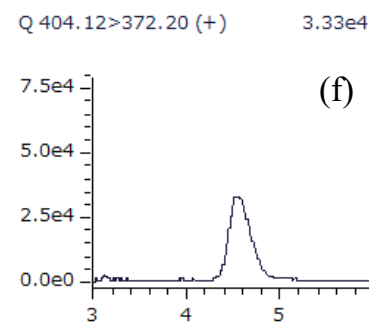
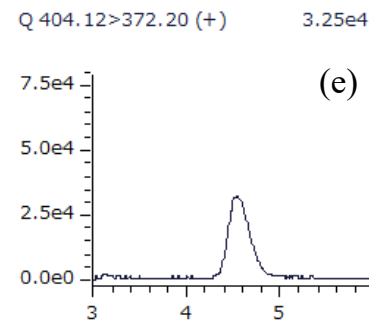


(a)0.0002 mg/L、(b)0.002 mg/L)

(c)~(f)コマツナ



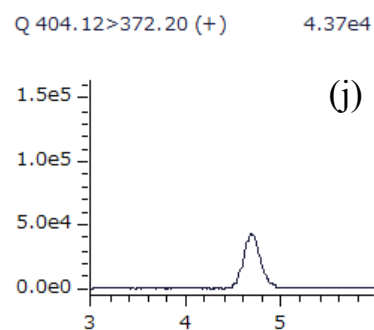
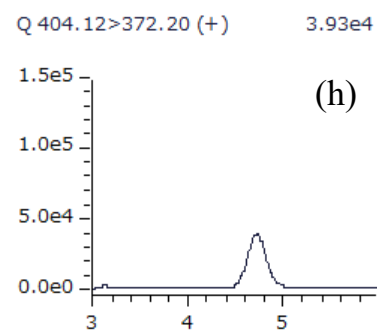
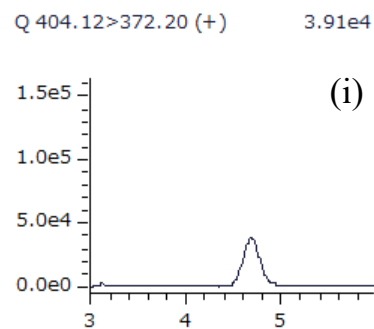
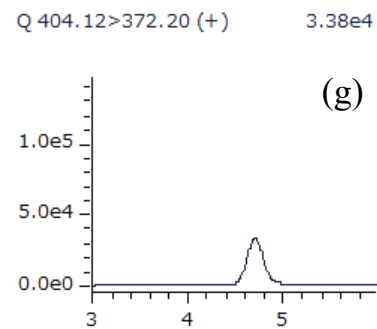
公示分析法  
(c)一斉、(d)個別



QuEChERS法  
(e)試料1、(f)試料2

図 2-1 アズキシストロビンのクロマトグラムの一例(標準品及びコマツナ)

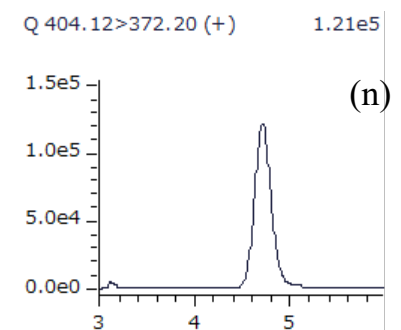
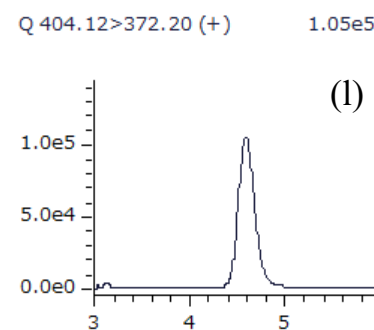
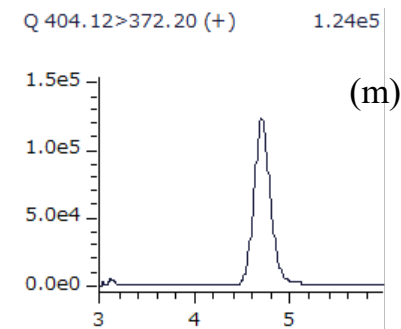
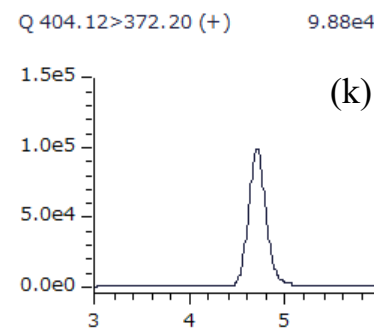
(g)~(j)チンゲンサイ



公示分析法  
(g)一斉、(h)個別

QuEChERS法  
(i)試料1、(j)試料2

(k)~(n)ホウレンソウ

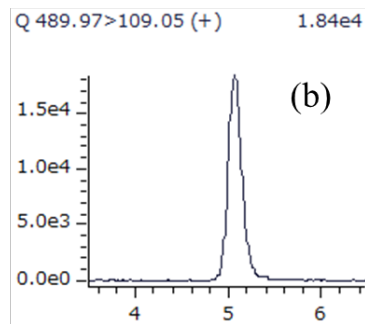
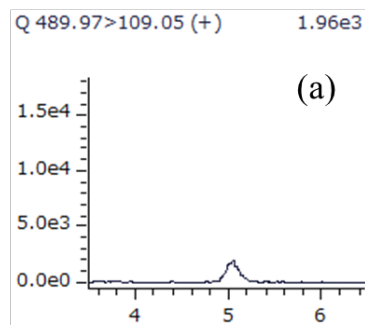


公示分析法  
(k)一斉、(l)個別

QuEChERS法  
(m)試料1、(n)試料2

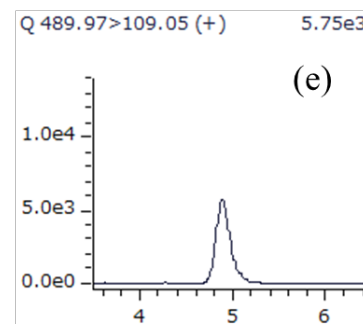
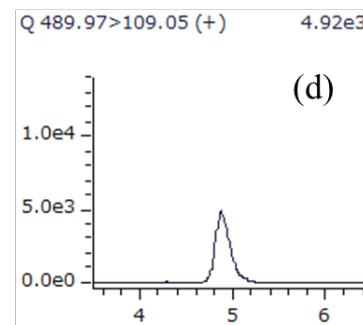
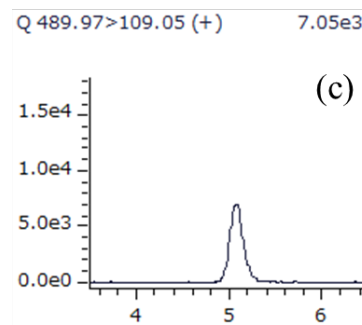
図 2-2 アズキシストロビンのクロマトグラムの一例(チンゲンサイ及びホウレンソウ)

標準溶液



(a)0.0002 mg/L、(b)0.002 mg/L

(c)~(e)コマツナ

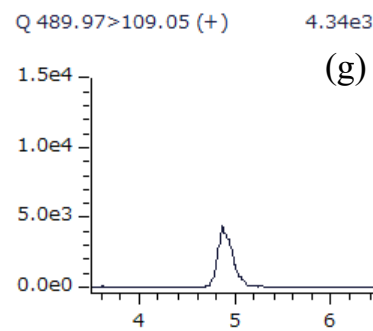
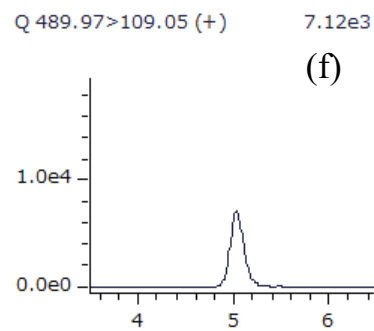


公示分析法  
(c)個別

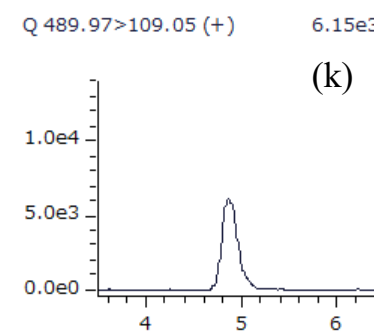
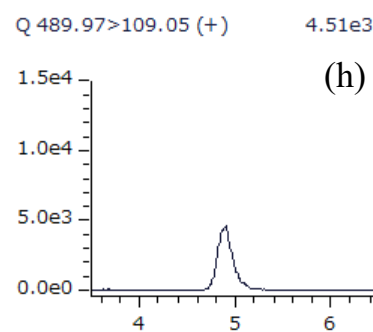
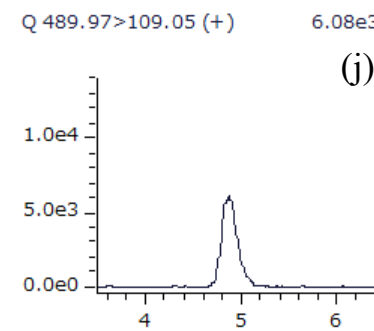
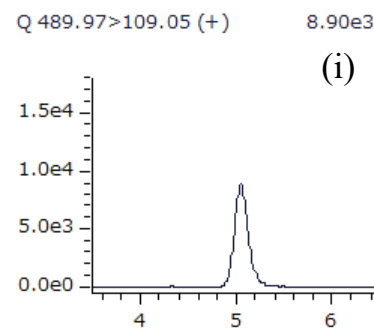
QuEChERS法  
(d)試料1、(e)試料2

図 3-1 ピリダリルのクロマトグラムの一例(標準品及びコマツナ)

(f)~(h)チンゲンサイ



(i)~(k)ホウレンソウ



公示分析法  
(f)個別

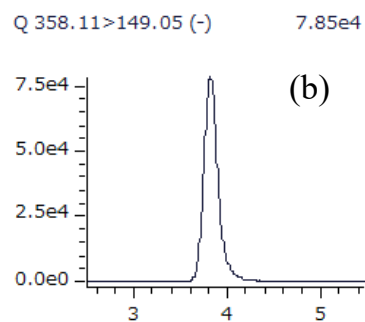
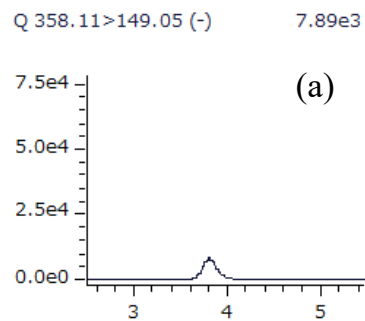
QuEChERS法  
(g)試料1、(h)試料2

公示分析法  
(i)個別

QuEChERS法  
(j)試料1、(k)試料2

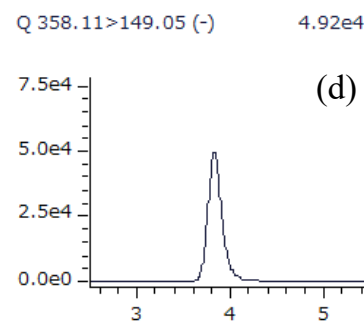
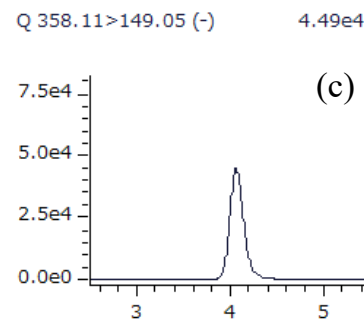
図 3-2 ピリダリルのクロマトグラムの一例(チンゲンサイ及びホウレンソウ)

標準溶液

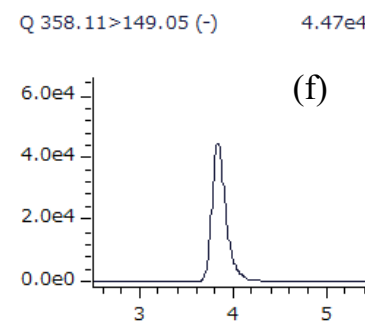
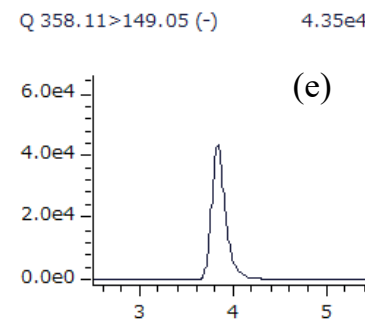


(a)0.0002 mg/L、(b)0.002 mg/L)

(c)~(f)コマツナ



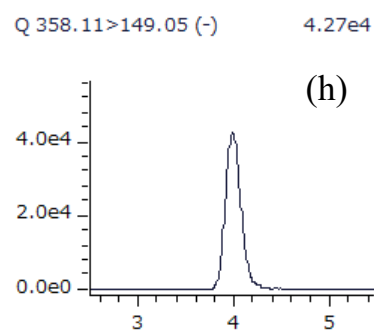
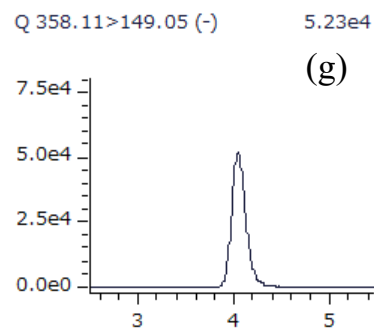
公示分析法  
(c)一斉、(d)個別



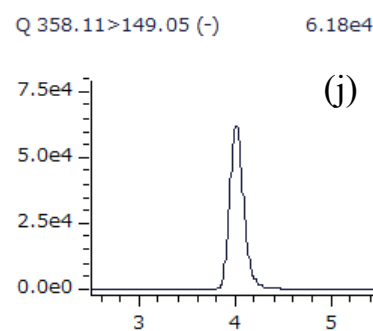
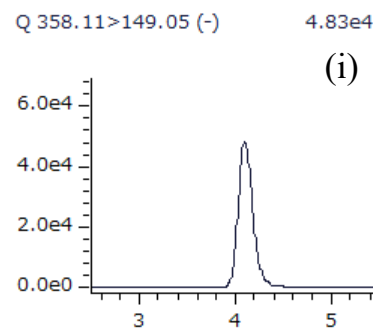
QuEChERS法  
(e)試料1、(f)試料2

図 4-1 ベンチオピラドのクロマトグラムの一例(標準品及びコマツナ)

(g)~(j)チンゲンサイ

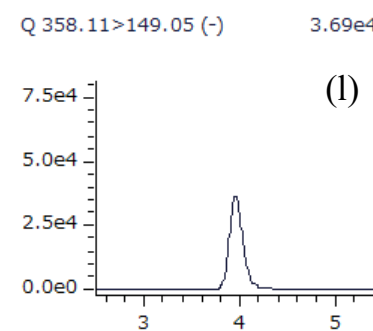
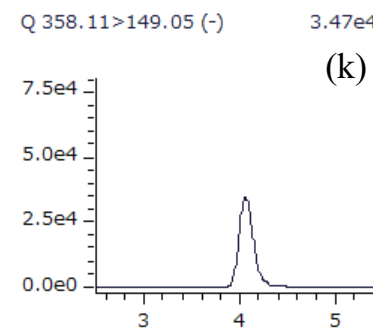


公示分析法  
(g)一斉、(h)個別

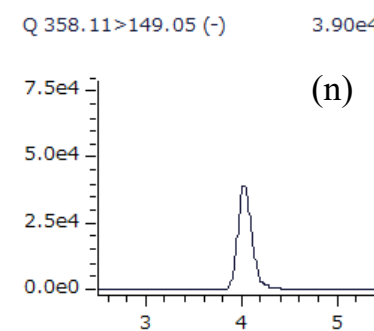
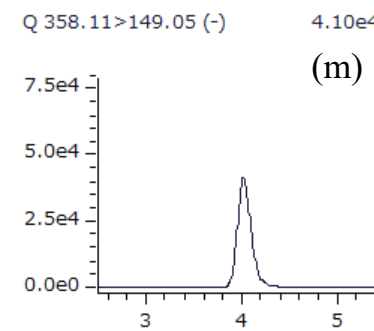


QuEChERS法  
(i)試料1、(j)試料2

(i)~(k)ホウレンソウ



公示分析法  
(k)一斉、(l)個別

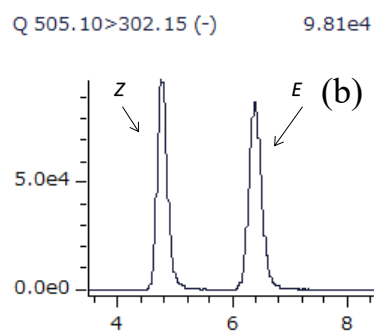
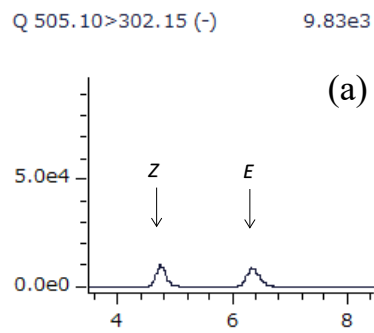


QuEChERS法  
(m)試料1、(n)試料2

図 4-2 ベンチオピラドのクロマトグラムの一例(チンゲンサイ及びホウレンソウ)

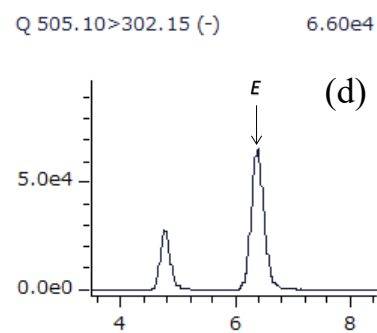
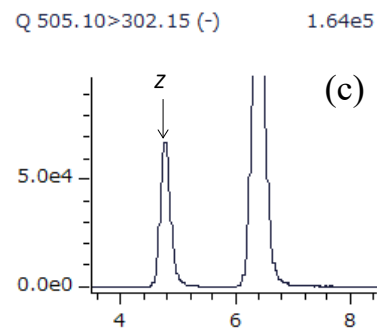


標準溶液

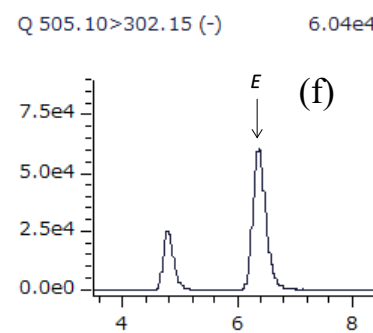
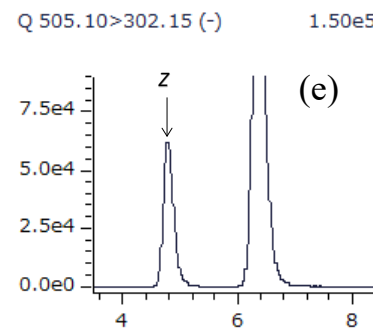


(a)0.0002 mg/L、(b)0.002 mg/L)

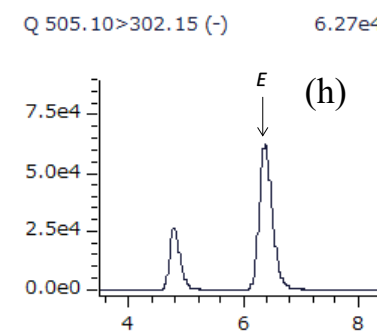
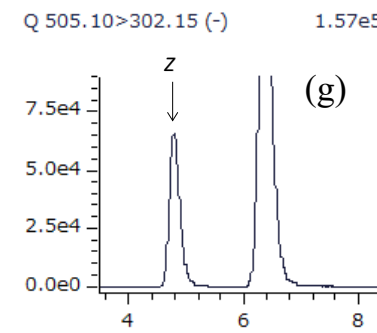
(c)~(h)コマツナ



公示個別分析法  
(c)Z体、(d)E体



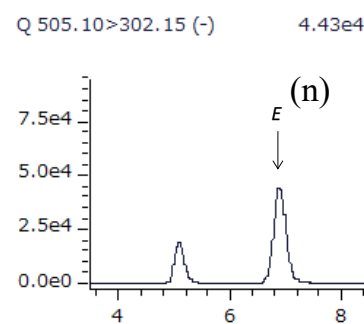
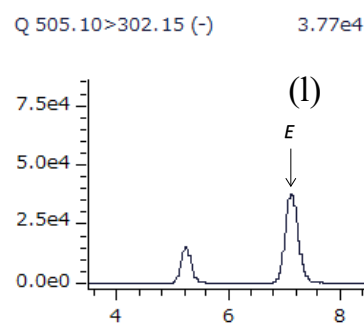
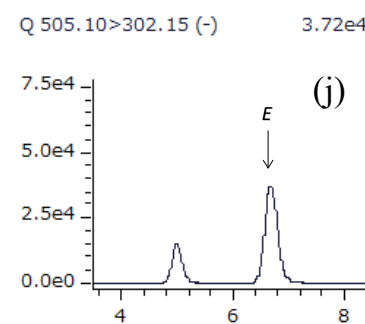
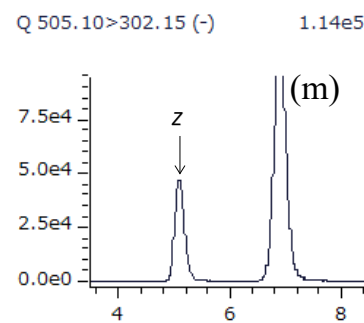
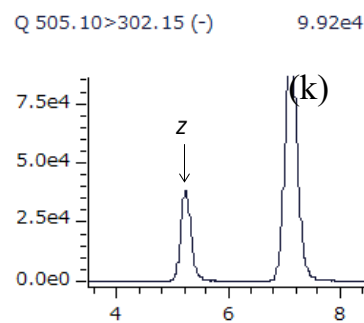
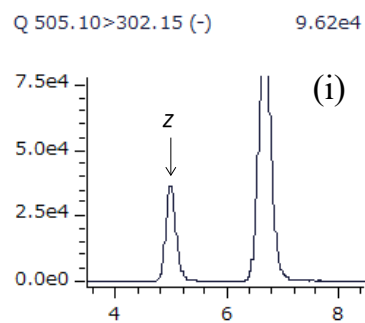
QuEChERS法 (試料1)  
(e)Z体、(f)E体



QuEChERS法 (試料2)  
(g)Z体、(h)E体

図 5-1 メタフルミゾンのクロマトグラムの一例(標準品及びコマツナ)

(i)~(h)チンゲンサイ



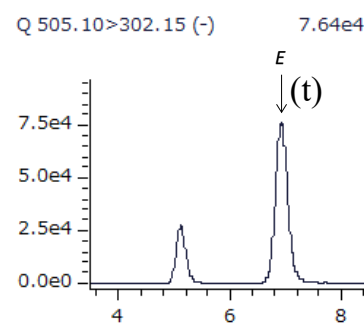
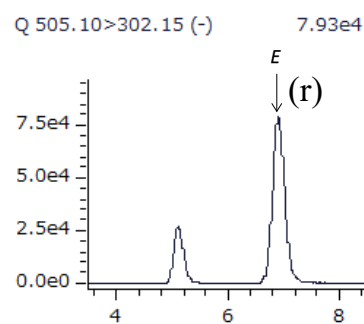
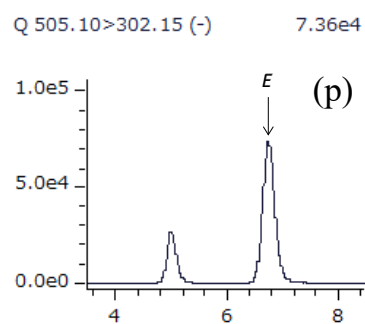
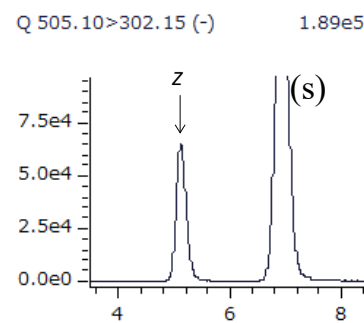
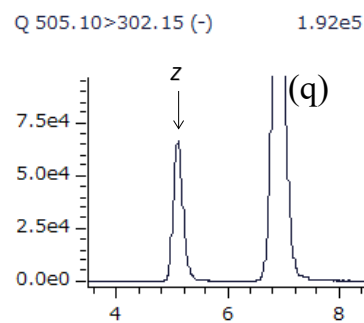
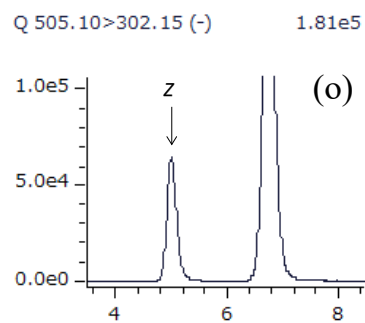
公示個別分析法  
(i)Z体、(j)E体

QuEChERS法 (試料1)  
(k)Z体、(l)E体

QuEChERS法 (試料2)  
(m)Z体、(n)E体

図 5-2 メタフルミゾンのクロマトグラムの一例(チンゲンサイ)

(o)~(t)ホウレンソウ



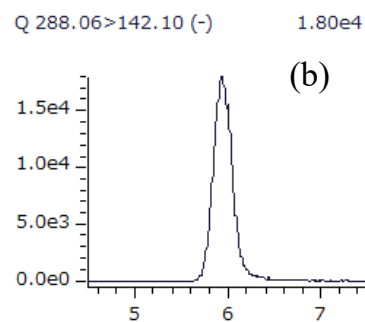
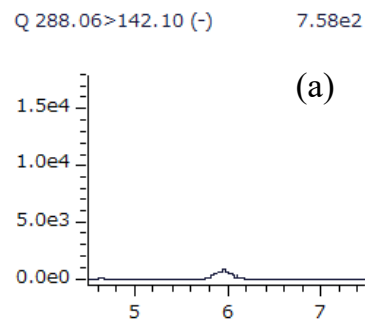
公示個別分析法  
(o)Z体、(p)E体

QuEChERS法 (試料1)  
(q)Z体、(r)E体

QuEChERS法 (試料2)  
(s)Z体、(t)E体

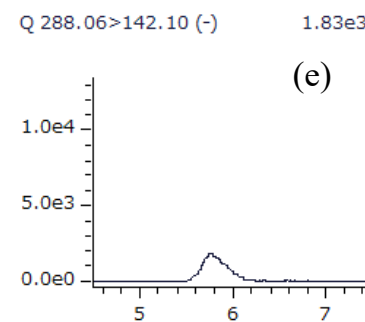
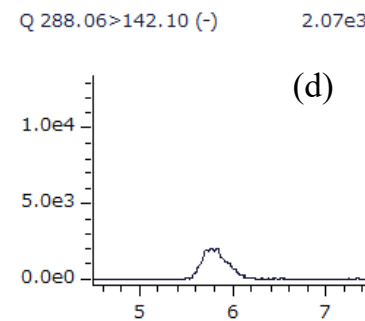
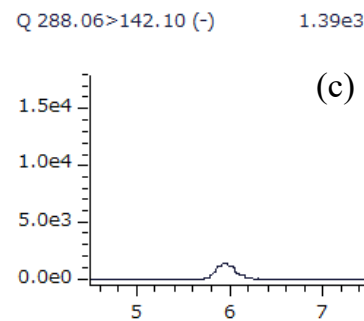
図 5-3 メタフルミゾンのクロマトグラムの一例(ホウレンソウ)

標準溶液



(a)0.000075 mg/L、(b)0.002 mg/L)

(c)~(e)コマツナ

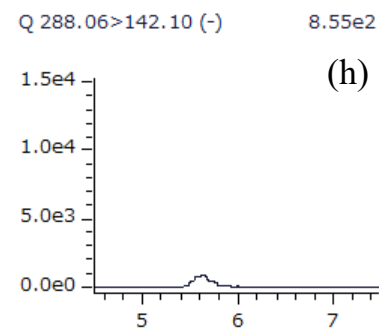
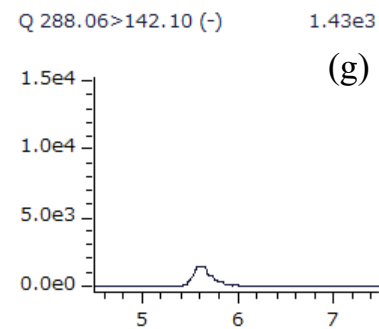
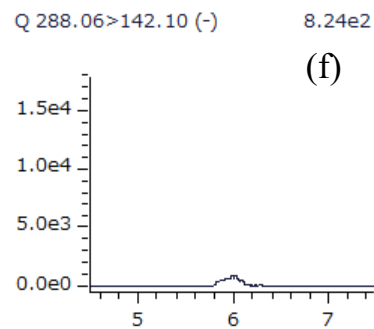


公示分析法  
(c)個別

QuEChERS法  
(d)試料1、(e)試料2

図 6-1 メタフルミゾン代謝物 D のクロマトグラムの一例(標準品及びコマツナ)

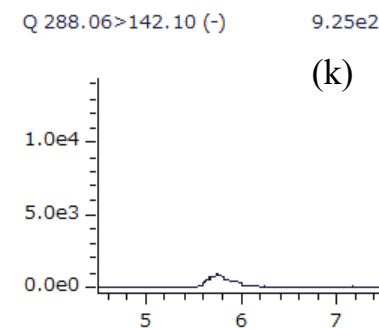
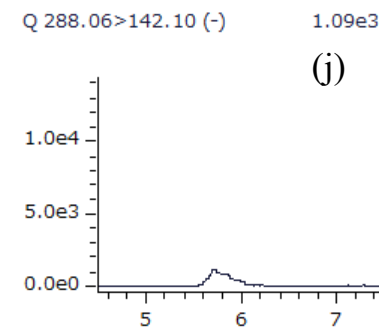
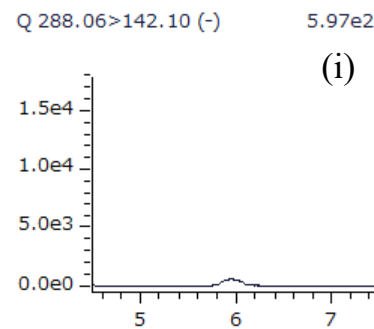
(f)~(h)チンゲンサイ



公示分析法  
(f)個別

QuEChERS法  
(g)試料1、(h)試料2

(i)~(k)ホウレンソウ



公示分析法  
(i)個別

QuEChERS法  
(j)試料1、(k)試料2

図 6-2 メタフルミゾン代謝物 D のクロマトグラムの一例(チンゲンサイ及びホウレンソウ)

## 令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 厚生労働科学特別研究事業

### 輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究 研究分担報告書

#### 輸出可能性が高い農産品における残留物濃度の加工による変化に関する研究

研究分担者 荒川史博

日本ハム株式会社 中央研究所

#### 研究要旨

農林水産物・食品の輸出を推し進める中で、農薬の最大残留基準値（MRL）の設定は一国の課題ではなく、多くの国で受け入れられるよう適切な根拠をもとに設定されるべきである。農薬等を使用して栽培された作物由来の農産品を原料とする農産加工品を対象に、精密な暴露量の推定や MRL 設定の必要性を判断するためには、個々の農産品と農薬等との組み合わせごとに、残留物等の加工による変化や加工後の濃度を明らかにする必要がある。そのために実施される研究は、加工試験と呼ばれるが、世界規模で輸出入される主要な農産加工品でしか実施されていない。本研究課題では、我が国からの輸出可能性が高く特有の農産加工品の原料ともなる農産品を対象とした加工試験を実施する上で必要な条件検討を実施し、農薬の有効成分やそれらの代謝産物並びに分解物の加工による挙動に関するデータ解析を行うために、課題 1 で作製した農薬を投与して栽培した結果得られる農薬残留物を含むインカード試料を原料として加工試験を行い、加工工程での残留物の挙動を明らかにすることを目的とした。

しかし本年度研究期間が冬期の 6 ヶ月間ほどに制限され加工の原材料となるインカード試料を作成することができなかつたため実際の加工試験は実施せず、今後の加工試験のための知見を蓄積するためにコメ油の製造に関する予備的検討を行った。その結果、2.42 kg のコメ糠を原料とした場合に 0.2 kg のコメ原油が得られ、その収率は 8.3%であった。しかし、日本食品標準成分表に記載されているコメ糠の脂肪の割合 19.6 %に比べ小さな値であったため、原因について検討した結果、加工工程に含まれるヘキサン抽出後のろ過において、メッシュ上の残渣が原料としたコメ糠の重量を超えることが明らかとなり、油脂を含んだヘキサンの回収が不十分であることが明らかとなった。このような基礎的な知見を基にまた、製造事業者らからの協力や助言も得つつ、今後より実際の製造に近い内容でコメ油を製造し加工試験を行うべきと考えられた。

研究協力者

渡邊敬浩

山田友紀子

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

農林水産省・顧問（大臣官房参事官）

## A. 研究目的

財務省の令和元年度貿易統計（令和2年4月20日）によると、輸出額は75兆8800億、輸入額は77兆1713億となっており、輸出から輸入を差し引いた貿易収支は1兆2913億の赤字になっている。わが国は1981年から30年連続して貿易黒字が続く貿易立国であったが、2011年の東日本大震災発生を機に貿易赤字を記録するようになった。農林水産物の輸入額は9.5兆円、輸出額0.9兆円で、純輸入額が8.6兆円にもなり、世界一の農林水産物純輸入国となっている。このような状況を是正するために令和元年度に農林水産物及び食品の促進に関する法律を制定し、令和2年4月より施行された。本法律の中で、輸出拡大のための課題の1つとして「輸出先国の食品安全等の規制への対応」が挙げられている。例えば、国内の農産品等の輸出先国において、該当する品目に農薬等のMRLが設定されていない場合や、設定されていたとしてもその値が我が国に比べ低い場合がこれにあたる。世界規模で輸出入される主要な農産加工品でしか、加工試験は実施されていない。

そこで本分担研究では、我が国からの輸出可能性が高く特有の農産加工品の原料となる農産品を対象とし加工試験を行い、加工係数を算出することを目的とした。我が

国の主要農産品である米を原料としたこめ油の加工係数を算出することを試み、本年度は Fig.1 に示す植物油脂の一般的な製造方法の工程のうち赤枠で示した原料から原油までの製造について予備検討を行った。

## B. 研究方法

### 製造環境の確認

本分担研究では研究課題1で作製したインカード試料を一次加工／または保管することを目的としているため、製造環境中からの汚染がない事、試料保管施設の温度が適切であることが求められる。そこで製造環境中の農薬試験及び試料保管用の冷凍庫の温度モニタリングを行った。

### 農薬の分析法

#### 試薬

アセトニトリル、ヘキサンは残留農薬試験用濃縮300を使用した。メタノールは残留農薬試験用濃縮300又は試薬特級を使用した。トルエン、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、2-プロパノールは試薬特級を使用した。リン酸トリフェニルは和光一級を使用した。超純水はLC/MS用を使用した。1 mol/L 酢酸アンモニウム溶液はHPLC用を使用した。

グラファイトカラムは InertSep

GC(500mg/20mL) (GLサイエンス製) を使用した。濾紙は ADVANTEC 5A を使用した。

エトフェンプロックス標準品(純度 95 % 以上) は林純薬工業製を、フルトラニル標準品(純度 98.0 %) は富士フィルム和光純薬工業製を、ジノテフラン標準品(純度 99.0 %) は富士フィルム和光純薬工業製を使用した。

### 試液等

0.2 mg/mL リン酸トリフェニル：リン酸トリフェニル 100 mg をアセトニトリルで 100 mL に定容し、1 mg/mL リン酸トリフェニルを調製した。この液をアセトニトリルで 5 倍希釈し、0.2 mg/mL リン酸トリフェニルを調製した。

アセトニトリル/トルエン (3:1)：アセトニトリル 750 mL にトルエン 250 mL を加えて調製した。

エトフェンプロックス標準原液：エトフェンプロックス 10 mg をアセトンに溶解して 100 mL に定容し、100 mg/L 溶液を調製した。

ジノテフラン標準原液：ジノテフラン 10 mg をアセトニトリルに溶解して 100 mL に定容し、100 mg/L 溶液を調製した。

フルトラニル標準原液：フルトラニル 10 mg をアセトンに溶解して 100 mL に定容し、100 mg/L 溶液を調製した。

検量線用標準溶液：エトフェンプロックス標準原液、ジノテフラン標準原液及びフルトラニル標準原液各 1 mL をアセトニトリルで

100 mL に定容し、1 mg/L の混合標準溶液を調製した。この液をアセトニトリルで希釈し、0.1 mg/L 混合標準溶液及び 0.05 mg/L 混合標準溶液を調製した。さらに希釈し、1、5、10、25、50 µg/L の混合標準溶液を調製し、検量線用標準溶液とした。

### 抽出方法

1. 抽出：ふき取り液全量 (9.6g) に内部標準として 0.2 mg/mL リン酸トリフェニルを 50 µL 加え、アセトニトリル 60mL、無水硫酸マグネシウム 20 g を入れて、葉さじで軽く攪拌した後、30 分以上静置した。氷冷下で 8,000 rpm、3 分間ホモジナイズした後ろ過し、残渣をアセトニトリル 20mL で 2 回洗浄した後、吸引ろ過を行い、抽出液 1 とした。

2. 精製：抽出液 1 全量にアセトニトリル飽和ヘキサン 50 mL を加え、15 分間振とう抽出を行い、その後 15 分以上静置し、下層(アセトニトリル層) を分取し、抽出液 2 とした。予めアセトニトリル 10 mL で洗浄した InertSep GC に抽出液 2 を全量負荷し、溶出液をなす型フラスコに採取した。アセトニトリル/トルエン (3:1) 15 mL でカラムを洗浄し、溶出液を同じなす型フラスコに採取した。最後にメタノール 15 mL でカラムを洗浄し、溶出液を同じなす型フラスコに採取した後、37 °C のロータリーエバポレーターで溶媒留去した。

3. 定容：残留物をアセトニトリル 4 mL に溶解し、遠心分離した上清を試料溶液とした。



## 液体クロマトグラフータンデム型質量分析計 測定条件

機種：Agilent製6470 TripleQuad LC/MS

カラム：GL Sciences製 InertSustain C18 HP 3  $\mu$ m、内径2.1 mm、長さ150 mm

移動相：2.5 mmol/L酢酸アンモニウム水溶液とメタノールのグラジエント

流量：0.3 mL/min

カラム温度：40  $^{\circ}$ C

注入量：2  $\mu$ L

イオン化モード：ESI正イオン検出

コリジョンガス：窒素

コリジョンエネルギー：8 eV (エトフェンプロックス)、4 eV (ジノテフラン)、16 eV (フルトラニル)

質量数： $m/z$  394.2 $\rightarrow$ 177.1 (エトフェンプロックス)、 $m/z$  203.1 $\rightarrow$ 129.1 (ジノテフラン)、 $m/z$  324.1 $\rightarrow$ 262.0 (フルトラニル)

## 定量

検量線用標準溶液の各 2  $\mu$ L を液体クロマトグラフータンデム型質量分析計に注入し、ピーク面積から検量線を作成した。

試料溶液 2  $\mu$ L を液体クロマトグラフータンデム型質量分析計に注入し、検量線及び得られたピーク面積から、試料溶液中の物質の濃度を求めた。

## こめ原油の製造

加工係数を算出するための加工試験では、本来最大の残留濃度に繋がるような条件で農薬を投与したインカード試料を用いなければならないが、産業的な製造を模した製

造が実施可能であるか確認を行うために、Fig.3 に示すように市販のこめ糠を原料としたこめ原油の製造についてプラントスケールで予備検討を行った。こめ原油の製造は、日本ハム株式会社 中央研究所で実施した。

植物油の産業的な製造方法は、使用原料の油分に応じて圧搾法または抽出法で行われる。こめ油については製造業者によって圧搾法、抽出法の選択が異なっている。今回の加工試験では、所有する製造設備から抽出法を選択した。油の抽出溶媒は産業的に用いられているヘキサンを採用した。こめ原油の製造方法は Fig.4 に示す通り米ぬかを縦型ミキサー (マイティ S90 ; 愛工社製作所製) に投入し、ヘキサン 9 L を加え 2 時間攪拌後、一晚静置した。その後目開き 2、1、0.3 mm の 3 種のメッシュでろ過を行いこめ油/ヘキサン画分を得た。この画分の溶媒を留去し、こめ原油を得た。

## C. D. 結果及び考察

### 保管設備の温度モニタリング

温度記録計 (株式会社シロ産業 ; MI1TP-251-FRM) を用いて研究課題 1 で作製したインカード試料の保管を開始した 2019 年 10 月 10 日より、6 時間毎に冷凍保管庫の温度モニタリングを行った。結果を Fig.2 に示す。保存期間中の最も高い温度は  $-14.0$   $^{\circ}$ C、最も低い温度は  $-21.3$   $^{\circ}$ C であり、試料保管設備の温度は問題ない事が確認できた。

### 製造環境の農薬検査

こめ原油製造中に環境から試料への汚染がない事を確認するために、製造に使用する機材をふき取り、そのふき取り水を試料として農薬の検査を実施した。ふき取りを行った機材は、抽出作業に使用する縦型ミキサー、ろ過に使用する3種のメッシュのうち目開き2 mm、1 mmの2種、ろ液を受けるステンレス製容器の計4箇所とした。

測定の対象とする農薬は、農林水産省が実施した調査「国内の農産物における農薬の使用状況及び残留状況調査結果について（平成29年度）」を参考に使用頻度、検出状況並びに農薬の特性（分配係数）から、エトフェンプロックス、フルトラニル、ジノテフランの3種の農薬を選択した。

3種の農薬とも製造環境中からは検出されなかった。このことから、製造環境中の農薬汚染がないことが確認出来た。

#### こめ原油の製造

Fig.5 にこめ原油製造の予備検討時のマスバランスを示した。2.42 kgのこめ糠から0.2 kgのこめ原油を得た。その収率は8.3%であった。日本食品標準成分表に収載されているこめ糠の脂肪は19.6%であるので、2.42 kg中に含まれる脂肪量は0.47 kgと計算される。この値から算出した予備検討時の脂肪回収率は42.6%であった。理論値より低い原因は、ヘキサン抽出後のろ過においてメッシュ上に残ったこめ糠の質量が4.32 kgであり、こめ糠の初期量2.42 kgより約2 kg程度増加していることから、油脂を含んだヘキサンがこめ糠中に残った事が

考えられる。次回以降の本操作はガーゼで絞る、または複数回の抽出操作を行う等の改善が必要である。

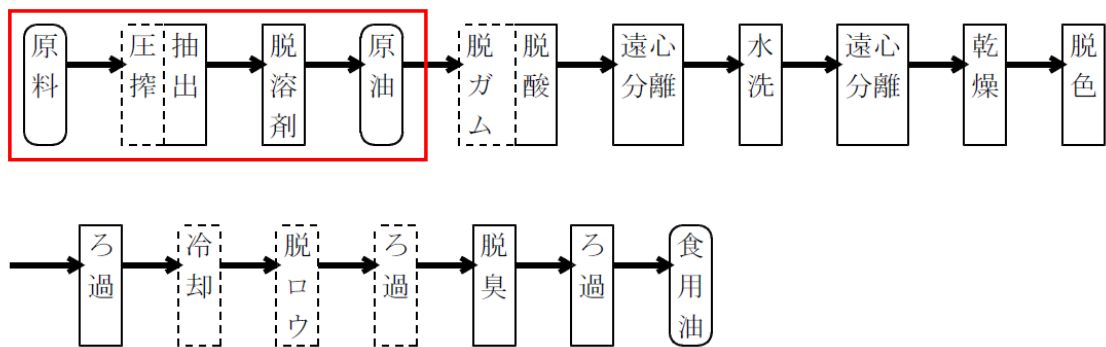
#### **E. 研究発表**

##### 1. 論文発表

なし

##### 2. 学会発表

なし



食用植物油脂の日本農林規格に係る規格調査結果より抜粋  
 (独立行政法人 農林水産消費安全技術センター)

Fig.1 食用植物油脂の一般的な製造方法

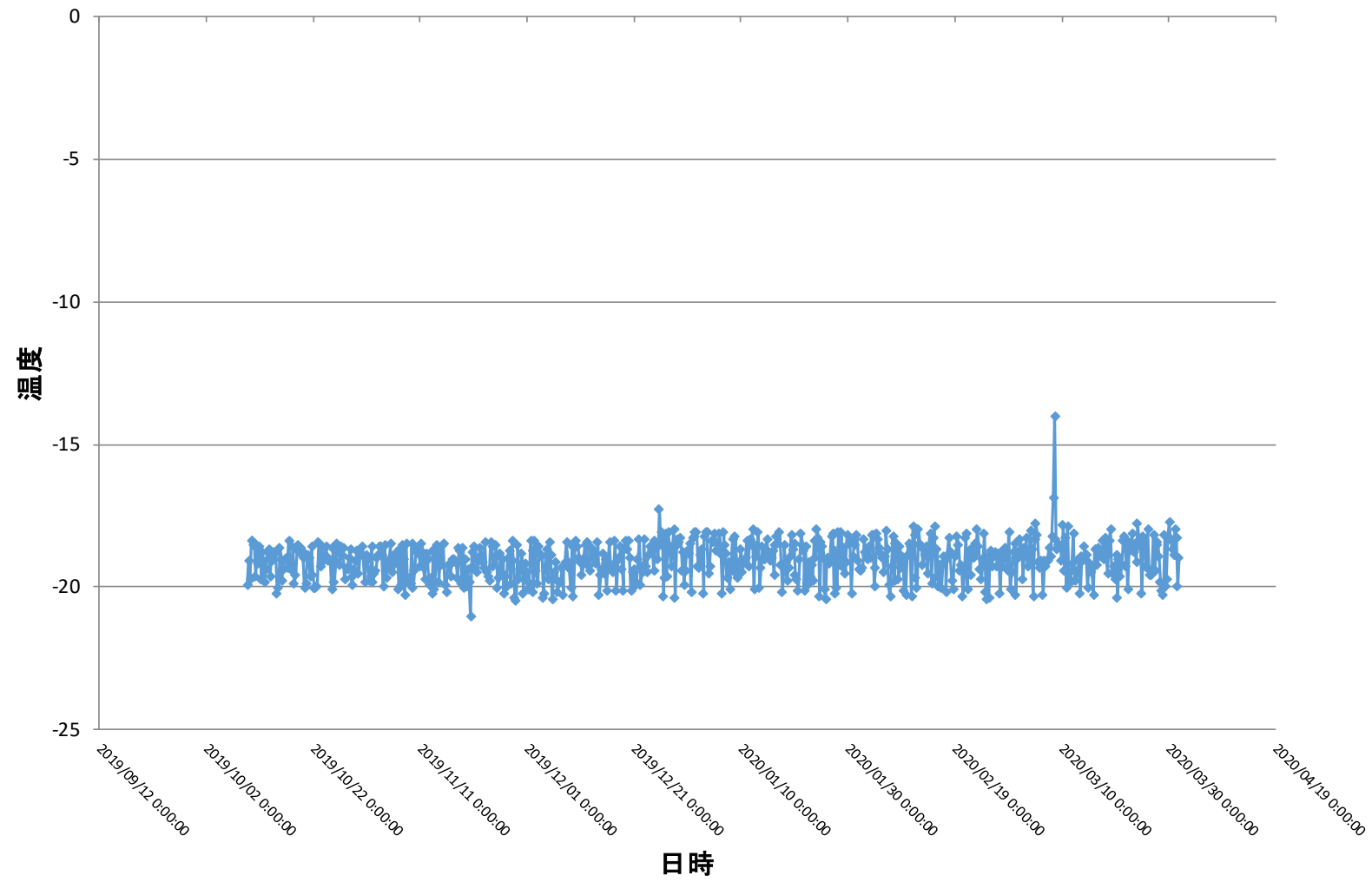


Fig.2 インカード試料の保管冷凍庫の温度モニタリング

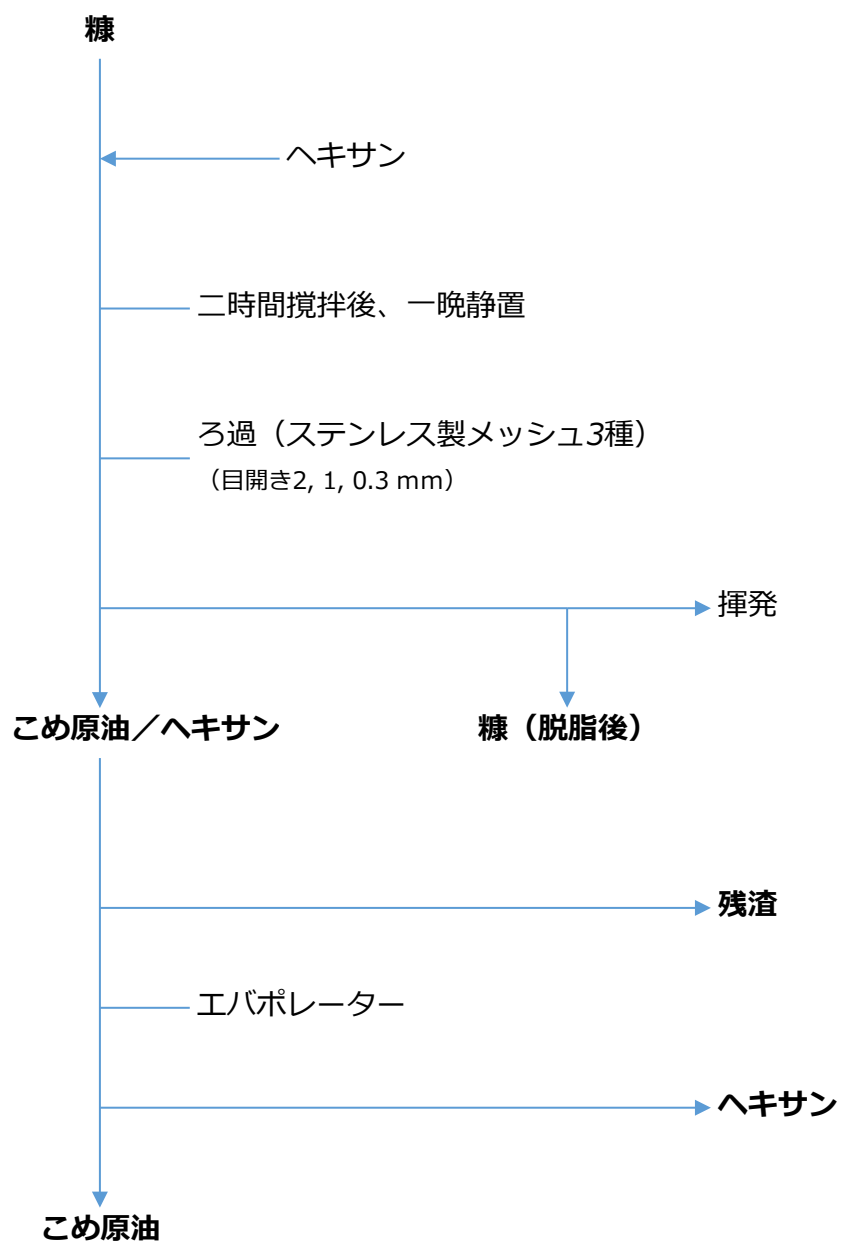


Fig.3 産業的な製造方法を模したこめ原油加工試験の加工手順

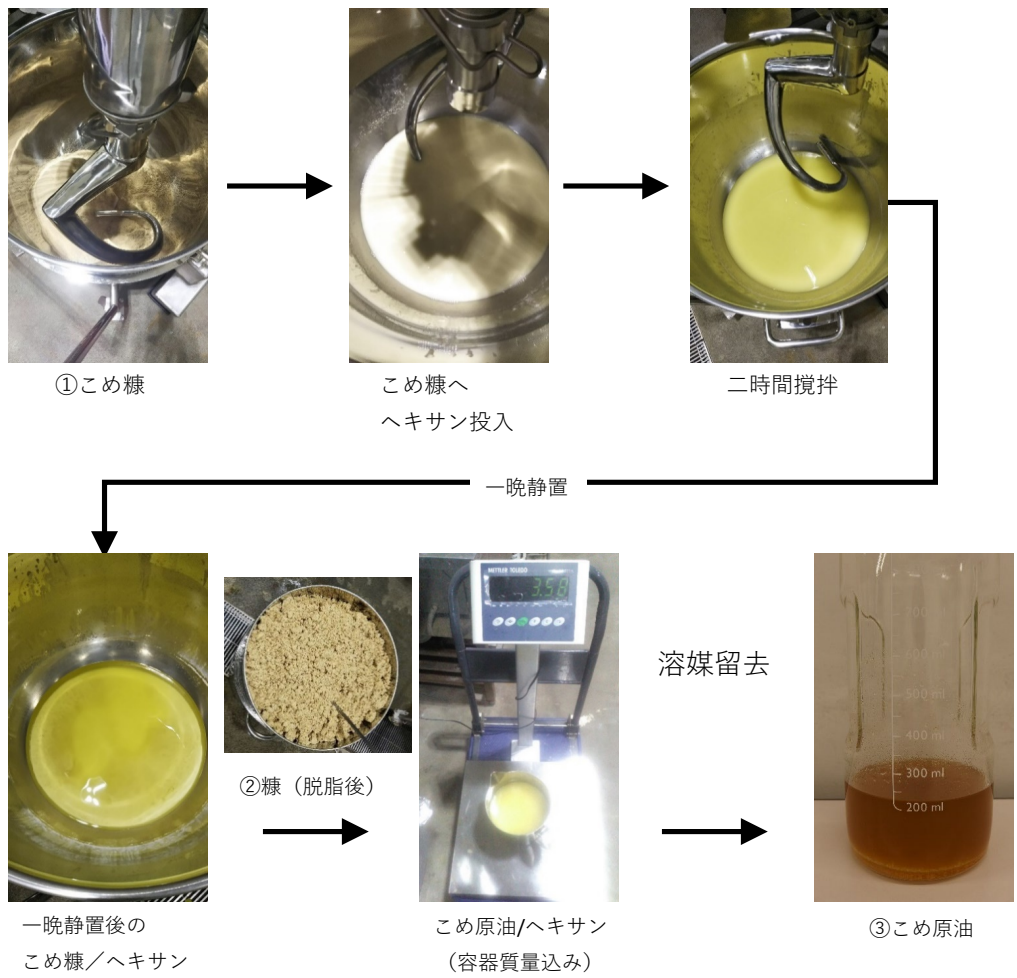


Fig.4 こめ原油加工試験予備検討時の試料の状態

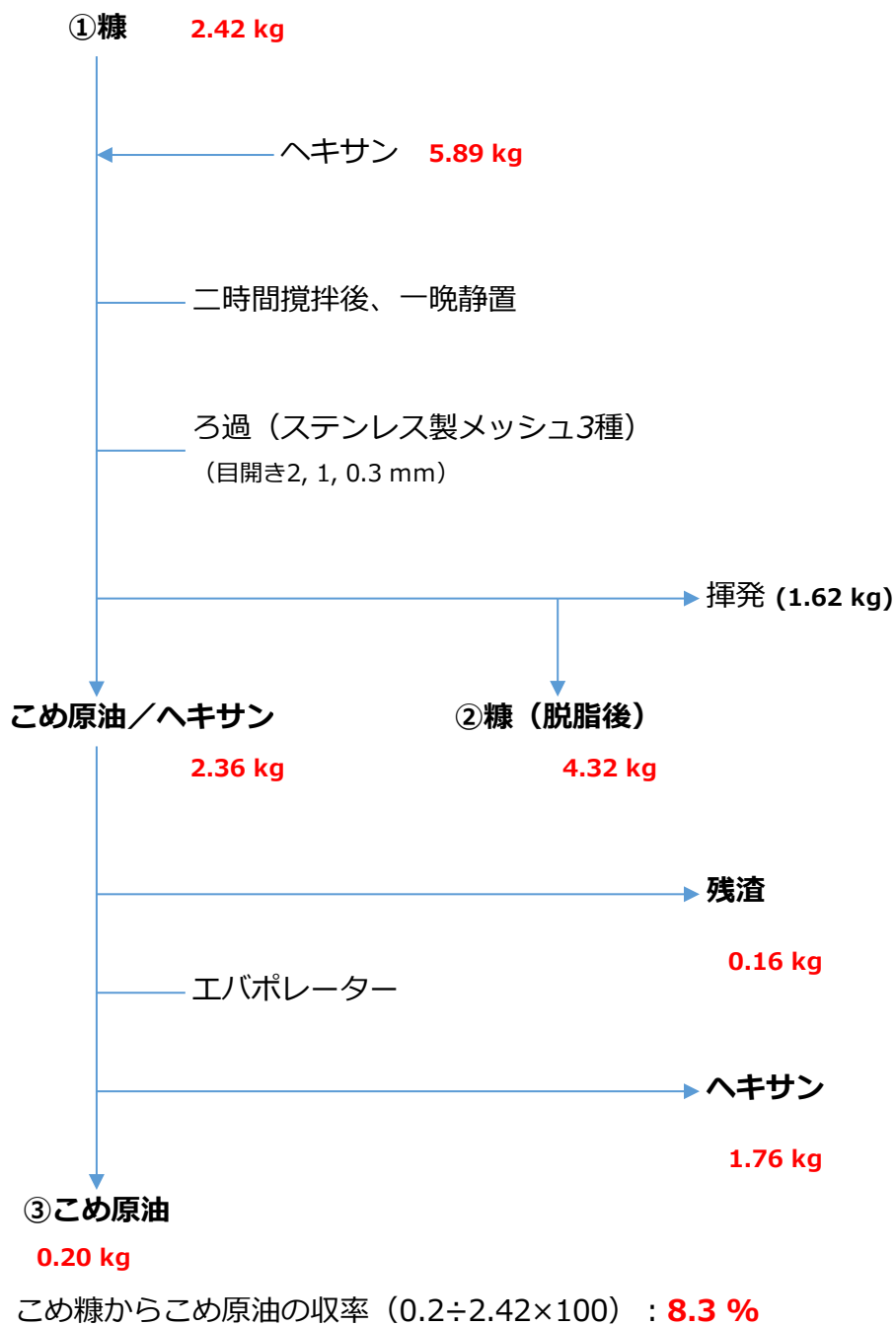


Fig.5 こめ原油加工試験予備検討時の加工画分の質量

## 令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 厚生労働科学特別研究事業

輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究

### 研究分担報告書

MRL 設定に関わる残留物の定義、MRL 設定やインポートトレランス設定に  
利用可能なデータセットに関する研究

研究分担者 山田友紀子

農林水産省顧問(大臣官房参事官)

#### 研究要旨

わが国における農薬の MRL 設定や、わが国から輸出先国へのインポートトレランス設定の申請が、より科学的かつ国際的に整合した方法で実施できるようにすることを目的として、まず令和元年度は、農水省生産局の果実・茶の輸出促進を担当する職員に対して、欧米諸国にインポートトレランスを申請する際に必要な知識やデータ、報告書に記述すべきことなどについて、演習を伴う研修を実施した。さらに、MRL やインポートトレランスを設定するために最重要な「残留物の定義」の決定に関する OECD Working Group on Pesticides の傘下にある Residue Chemistry Expert Group の Subgroup である Drafting Group on Definition of Residue に参加し、残留分野において、日本の現状を説明するとともに、残留物の定義に関する OECD ガイドライン策定へ向けて科学的に貢献した。この Drafting Group は令和 2 年度も継続する。

#### A. 研究目的

農産品・農産加工品(農産品等)等の輸出には、作物への使用が登録されている農薬を使用した結果として農産品等に含まれる残留物の濃度が、輸出先国において設定された最大残留基準値(MRL)または輸出国から輸入国に申請して設定されるインポートトレランスに適合していなければならない。輸出先国において、当該農薬/食品に MRL がない場合、輸出先国の要件を満たす科学的データの輸出先国担当部局への提出によるインポートトレランス設定の申請が必須である。

令和元年 6 月に政府は、「農林水産物・食品の輸出拡大のための輸入国規制への対応等に関する関係閣僚会議」において、国内農産品等の輸出拡大に向けた対策として、「輸出拡大のための相手国・地域の規制等への対応強化(工程表)」(以下「工程表」)を策定し、厚生労働省に対して積極的な関与を求めている。

農水省はこれまで、輸出対象作物の MRL が輸出先国にない場合、厚労省が食品衛生法に基づいて設定した基準値を、輸出国先に受け入れさせることを輸出先国に依頼してきた。しかし、作物残留試験(作残試験)の例数が 2 例では、海外先進国で基準値を



設定するには不十分とされており、追加の作残試験のメーカーによる実施に対して資金援助をしてきた。しかし、作残試験の実施について OECD Guideline や Guidance Document が策定されていることを知らず、データの作成や報告書の作成についてもメーカーに任せていた状態であった。また、世界貿易機関の SPS 協定 (Agreement on the Application of Sanitary and Phytosanitary Measures) で明記されている Codex MRL の取得についての知識もなかった。

今後、欧米でインポートトレランスを取得するためには、JMPR (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues) や欧米諸国がどのように農薬の MRL を設定しているのか、これまで日本のメーカーが JMPR 等に提出したデータにどのような問題点があったのかをしっかりと理解し、改善する必要がある。

さらに、作残試験が共通であっても、MRL 設定及び暴露評価それぞれの目的に応じた残留物の定義が国ごとに異なれば、MRL や暴露の評価により推定される安全性の程度が異なる結果となることがありうる。つまり、世界標準で残留物の定義を決定できることが、国内における MRL の策定並びに Codex MRL とインポートトレランスの取得に不可欠である。

現在、OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group (山田はメンバーの一人) のサブグループである Drafting group on Definition of Residue が、残留物の定義に関するガイドラインを策定中であるため、日本の状況を科学的に適切であれば、ガイ

ドラインに反映するため、およびガイドラインが設定されればそれを国内の MRL 設定のガイドラインにも反映できるよう、Drafting Group の会議に積極的に参加する。

## B. 研究方法

### 1. 農水省生産局における果実・茶の輸出促進を担当する職員に対するインポートトレランスに関する研修

これまで農水省生産局の輸出促進担当者は、食品衛生法に基づく農薬 MRL は世界一厳しく、インポートトレランスの取得とは、輸出先国に日本の MRL を受け入れさせることと考えていた。しかし先進諸国の中で、作残試験 2 例で MRL を策定しているのは日本以外ない。2 例では統計的な解析は不可能であるからである。また、日本の散布剤の使用基準は特殊であり、輸出先国のラベルに合わせて情報を提供すると、MRL の設定に悪影響があり得る。

また、内規表を使用して MRL を設定するのが一般的と誤解しており、作残試験の例数が増えるほど MRL が小さくなると誤解していた。OECD Calculator は残留濃度の分布を考慮して MRL を決定するため、ばらつきが大きいほど、作残試験のうち一番大きい一つの数値しか考慮に入れない内規表に比べて、より大きい MRL が推定される。

そこで生産局の担当者を対象に、まず、JMPR や欧米先進国における MRL 設定の科学的常識について講義をするとともに

演習を実施した。さらに、これまで日本のメーカーが JMPR や欧米諸国に提出した資料の問題点や欠けているデータなどを明示し、改善策を提案した。

## 2. OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group の Drafting group on Definition of Residue への参加

当該の Drafting Group は 2018 年に設置され、2018 年 12 月にジュネーブで会合を持ち、今後検討すべき論点を検討した。当該 Drafting Group は残留物の定義にどのような代謝物をどのような理由で含めるのかについてガイドラインを作成することである。山田は 2019 年夏から参加した (RCEG には数年前からメンバーとなっている)。令和 2 年 3 月 9-11 日にパリで会合が予定されており、それに向けて Zoom による全体会議がほぼ 1.5 か月に 1 回の頻度で開催されていた。それに参画した。また、2 月半ばから、残留グループも独自に月 1 回の Zoom 会合を開始した。

Covid-19 のフランスをはじめとするヨーロッパにおける蔓延のため、上記会合は一日 4 時間、3 日間の Zoom 会議となり、それに参加した。

それ以降も、上記に示すのと同じ頻度で Zoom 会議が開催されているので、それに参画して、適宜発言している。

### C. D. 結果及び考察

#### 1. 農水省生産局における果実・茶の輸出

#### 促進を担当する者に対するインポートトランスに関する研修

研修の実施は以下の通り。毎日 2 時間、講義と演習を実施した。

日	講義内容(演習内容)
2019 12/03	国際対応に必要な農薬の基礎知識(基準値の推定と暴露評価)
12/04	代謝試験の Residue definitions
12/06	(代謝試験の評価と Residue definition の決定)
2020 2/12	Import tolerance-EU, JP-
2/13	(GAP の記述)
2/14	MRLs の推定-試験の妥当性のチェック (同内容の演習)
2/20	提出データの問題及びデータの読替え (同内容の演習)

改善点として、以下を提示した

- (1) 追加の作残試験の実施に関して
  - (ア) メーカーの勉強会の実施(厚労省と農水省生産局の協力)
  - (イ) 優先度の高い農薬について、輸出される作物の追加作残試験の結果を含めて、すべての作残試験のデータを厚労省に提出。国際的に整合する試験例数を用いて、OECD Calculator により、国際的に通用する MRL の設定が可能。厚労省との協力が必須。
- (2) EU その他輸出先国(アジアは除く)に対して、茶や茶の浸出に関する情報を提供。チャノキが樹木であるこ

とや荒茶の製法などは欧米政府にはあまり認識されていない。

- (3) 茶の浸出については、厚労省が加工試験と位置づけ、現実的な進出方法を勧告。

## 2. OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group の Drafting group on Definition of Residue への参加

現在まで、すでに規制用 (MRL 設定用) の残留物の定義は、簡略であること、可能なら親化合物のみにすること、規制のための分析が容易・迅速に実施できること、などで合意がある。

一方、暴露評価用(リスク評価用)の残留物の定義については、未だに細部にわたる合意はない。現在の議論のポイントは以下の通り。

- (1) どのようにして、残留物の定義に入れる代謝物を決定するか
- >10% TRR と 0.01 mg/kg というカットオフ値がすでに使われているが、それを AND の条件で使うか OR の条件で使うかについては合意はなく、残留物の定義に含む代謝物の数が大きく異なることが認識されている
  - % Lead contributor や cumulative contributor などの新しい概念を導入するかどうか、
  - 暴露評価で総暴露量の何%までカバーすれば、十分な安全性を確保したことになるのか (80%、85%または

それ以上?)

- 濃度が上述のカットオフ値に整合しなくても親化合物を含むべきか?

- (2) 作物残留試験や動物飼養試験で分析されていないが、代謝試験では検出され、毒性的に暴露の検討が必要な代謝物について、どのようにその濃度を暴露評価用に推定するか

- Conversion factors の利用により、代謝試験における親化合物と代謝物の濃度比及び作物試験における親化合物の濃度から、必要な親化合物+代謝物の濃度を計算

- Conversion factor は代謝試験がどのような条件のもとに実施された場合に使えるのか
- Conversion factor は代謝試験の数だけ計算可能であるが、複数ある場合、Median や Mean を使用するべきか、最も合計濃度が高くなる比率を使うのか

- (3) それ以外の課題

- 代謝物の毒性(こちらにはあまり関与せず)
- TTC の利用
- 代謝試験における放射性物質のラベルの位置による影響
- 1つの化合物で農薬利用以外に動物用医薬品としての利用もある場合の MRL 設定と暴露評価(優先度は低い)
- 立体異性体(優先度は低い) 等
- スケジュールの再考

2020 年中に、パリで会合を持ち、ガイドライン作成を完了する予定であったが、Covid-19 のため、多くの政府がリモートワークを実施していることから、スケジュールの再考が必要

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

### 3. 特記事項

- 農林水産省生産局インポートトレランス勉強会(令和元年12月3及び4日、令和2年2月12、13、14、20日)にて講義・演習の指導
- Meeting of the Drafting Group on Definition of Residue (Subgroup of the Residue Chemistry Expert Group, RCEG)(9-11 March 2020, 4 hours each by Zoom)に参加
- Zoom meeting of the Drafting Group on Definition of Residue (平均月1回1.5-2時間)に参加

### Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

雑誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
該当なし					

令和2年3月27日

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医

所属研究機関長 職名 所長

氏名 奥田晴

次の職員の令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 厚生労働科学特別研究事業
2. 研究課題名 輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 安全情報部・第一室長  
(氏名・フリガナ) 渡邊 敬浩・ワタナベ タカヒロ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称： )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由： )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関： )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由： )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容： )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和2年 5月 8日

厚生労働大臣 殿

機関名 東京農業大学

所属研究機関長 職名 学長

氏名 高野 克己

次の職員の令和元年度厚生労働科学研究費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等  
ては以下のとおりです。

1. 研究事業名 厚生労働科学特別研究事業
2. 研究課題名 輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 応用生物科学部農芸化学科・准教授  
(氏名・フリガナ) 加藤 拓・カトウ タク

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。

令和2年4月30日

厚生労働大臣 殿

機関名 農林水産

所属研究機関長 職名 大臣官房

氏名 枝元 真

次の職員の令和元年度厚生労働行政推進調査事業費補助金の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 厚生労働科学特別研究事業
2. 研究課題名 輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究
3. 研究者名 (所属部局・職名) 農林水産省・大臣官房参事官
- (氏名・フリガナ) 山田 友紀子・ヤマダ ユキコ

4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査に場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (無の場合はその理由: 研究機関に該当しないため )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: 国立医薬品食品衛生研究所 )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。

・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。



厚生労働大臣 殿

令和2年 4月 6日

機関名 日本ハム株式会社 中央研究所

所属研究機関長 職名 所長

氏名 岩間 清

次の職員の令和元年度厚生労働行政推進調査事業費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 厚生労働科学特別研究事業

2. 研究課題名 輸出先国のリスク管理に対応した残留農薬データ等の補完のための研究

3. 研究者名 (所属部局・職名) 品質科学センター・主任研究員

(氏名・フリガナ) 荒川 史博・アラカワ フミヒロ

#### 4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
遺伝子治療等臨床研究に関する指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
人を対象とする医学系研究に関する倫理指針 (※3)	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
厚生労働省の所管する実施機関における動物実験等の実施に関する基本指針	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>
その他、該当する倫理指針があれば記入すること (指針の名称: )	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>

(※1) 当該研究者が当該研究を実施するに当たり遵守すべき倫理指針に関する倫理委員会の審査が済んでいる場合は、「審査済み」にチェックし一部若しくは全部の審査が完了していない場合は、「未審査」にチェックすること。

その他 (特記事項)

(※2) 未審査の場合は、その理由を記載すること。

(※3) 廃止前の「疫学研究に関する倫理指針」や「臨床研究に関する倫理指針」に準拠する場合は、当該項目に記入すること。

#### 5. 厚生労働分野の研究活動における不正行為への対応について

研究倫理教育の受講状況	受講 <input checked="" type="checkbox"/> 未受講 <input type="checkbox"/>
-------------	---

#### 6. 利益相反の管理

当研究機関におけるCOIの管理に関する規定の策定	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究機関におけるCOI委員会設置の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (無の場合は委託先機関: 国立医薬品食品衛生研究所 )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input checked="" type="checkbox"/> 無 <input type="checkbox"/> (無の場合はその理由: )
当研究に係るCOIについての指導・管理の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" type="checkbox"/> (有の場合はその内容: )

(留意事項) ・該当する□にチェックを入れること。  
・分担研究者の所属する機関の長も作成すること。