

令和3年度厚生労働行政推進調査事業費補助金  
食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究

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

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

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4年(2022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に関する研究 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.....	37
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.....	49
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.....	84
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.....	115
III. 研究成果の刊行に関する一覧表.....	145

# 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  
補完に関する研究

渡邊敬浩

令和3年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究  
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	国立医薬品食品衛生研究所安全情報部
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**

作物残留試験を通じて得られる、農薬を投与した結果としての残留物を含む試料はインカード試料と呼ばれ、加工試験や分析法の妥当性確認に必須である。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の作成を検討し、作成したインカード試料における残留物を評価した。本年度研究においては、スルホキサフロル並びにブプロフェジン残留物を含む米・インカード試料、及びジノテフラン並びにトルフェンピラド残留物を含む茶・インカード試料の作成を試みた。インカード試料作成に必要な作物栽培においては、OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509の指示事項を十分に考慮するとともに、わが国に登録されている農薬の使用基準を遵守した。具体的には、農薬の処理区と無処理区を同一圃場内に設置し、最高濃度で調製した薬液を投与間隔及び収穫前期間が最小となるように散布した。収穫した稲は脱粒までを行い玄米として調製し、摘採した生茶葉は加熱と乾燥までを行い荒茶として調製した。

公示分析法を基礎とする方法により分析した結果、玄米試料におけるスルホキサフロル並びにブプロフェジンの濃度範囲はそれぞれ 0.396～0.422 mg/kg と 0.201～0.217 mg/kg となった。また、荒茶試料におけるジノテフラン並びにトルフェンピラドの濃度範囲はそれぞれ 20.8～22.6 mg/kg と 15.3～16.3 mg/kg となった。以上の結果から、残留物への加工影響の観察、また分析法の妥当性確認に必要な濃度で農薬残留物を含むインカード試

料が作成されたと考えられる。

## **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**

食品安全行政の国際整合を進めることが、農産品等の輸出促進の基本となる。農薬残留物の規制に関しては、国際整合した考え方や方法論に基づき、輸出先国により設定された最大残留基準値(MRL)への適合を確実にすることや、MRL が設定されていない場合には設定申請(インポートトレランス申請)することが具体的な取組となる。規制の目的で使用可能な簡易で迅速な分析法を輸出先国に提示することも、農産品等の輸出促進に必要な取組の 1 つである。しかし、わが国においてそのような分析法の開発や検証は十分でなく、また国内導入も進んでいない。そのため、農産品等輸出促進の障壁となり、また国内における検査効率向上の妨げとなる可能性があり、解決すべき課題である。

本研究では、インカード試料を分析し公示分析法と比較することを通じて、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 法の厳密な性能評価を試みた。本年度研究においては、研究課題 1 の成果として作成されたスルホキサフロル並びにブプロフェジンの残留物を含む米・インカード試料、及びジノテフラン並びにトルフェンピラドを含む茶・インカード試料を適正な実験計画に従い分析することで、QuEChERS 法の性能を評価しその妥当性を確認する一方で、性能差に留意することの重要性を指摘した。

## **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**

MRL 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科学的根拠に基づき行わなければならない、農産品等の輸出促進にも影響する。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、個々の農薬等と農産品の組み合わせごとに、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に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検討

し、研究課題 1 で作成したインカード試料を原料として加工試験を行い、農薬の有効成分やそれらの代謝産物並びに分解物の挙動に関する新規知見を得ることを目的とした。

本年度研究においては、スルホキサフロル及びブプロフェジン残留物を含む玄米を原料に用いたこめ油製造並びに炊飯調理を内容とする加工試験を実施した。その結果、2つの残留物ともに、コメ油からは定量下限値を超える濃度で検出されず、実質的な加工係数は算出されなかった。玄米を原料とする加工試験に加え、ジノテフラン及びトルフェンピラド残留物を含む荒茶から飲料茶を調製する(茶を淹れる)加工試験を実施した。その結果、一煎目のお茶における濃度から算出した加工係数は、ジノテフランで 0.009、トルフェンピラドで 0.0001 となった。

#### **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、昨年度研究に引き続き、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 の全体会議、及び残留評価の分野を検討する Subgroup である Drafting Group on Definition of Residue に参加し、文案の作成提供や議論への積極的な参画を通じて、残留物の定義に関する OECD ガイダンス文書改定案の完成に向けて貢献した。また、他国で実施された作物残留試験の結果をわが国における MRL の設定に使用できるかどうかの検証の 2 年目として、昨年度の研究成果として特定した農薬／食品の組合せ(23 種の有効成分 x 61 種の食品・食品群)について、FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議に提出された作物残留試験の対象作物とわが国における登録のある作物の整合性を検討した。その結果、次年度の調査対象とする 42 食品の優先度を決定した。

本総括研究報告書は、研究課題の 1~4 について各分担研究者により執筆された分担研究報告書から選択した研究内容を、原文に忠実に抽出するとともに再構成することにより作成されている。従って、詳細は各分担研究報告書によりご確認いただきたい。

## 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

精密暴露量の推定や、最大残留基準値(MRL)の設定が必要かの判断には、農産加工品における残留物の挙動を知るための加工試験が必要である。また、MRLへの適合判定を目的とした分析では、用いる分析法の妥当性確認が前提となる。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、登録済み農薬についてインカード試料の作成を検討し残留物を評価することを目的とした。この目的を達成するために、作物栽培方法や当該作物への使用条件を考慮して対象とする農薬を特定し、実際の農業を踏まえ、ただし登録された使用基準に従って投与することで、作物と農薬との組合せが異なる複数のインカード試料を作成する。

昨年度研究においては、エトフェンプロックス並びにジノテフラン残留物を含む玄米・粃殻・稲わら試料の作成につ

いて検討した。本年度研究においては、昨年度研究に引き続き、稲を作物として栽培し、スルホキサフロル及びブプロフェジン残留物を含む米・インカード試料の作成について検討した。さらに稲に加えてチャノキを作物として栽培し、ジノテフラン及びトルフェンピラド残留物を含む茶・インカード試料の作成について検討した。

### B. 研究方法

#### B-1. 投与農薬の選定

稲とチャノキに適用可能な登録農薬の中から、①投与する薬液の濃度が高くかつ収穫前期間がより短いことから、収穫する農産品における残留物濃度が定量下限値に比べて十分に高くなると期待されること、②FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議(Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues:JMPR)に提出された作物残留試験データにより、農産品における残留物濃度が高いことが示されていること、③浸透移行性の低いものが望ましいこと、④分析法の性能評価の観点から、水・オクタノール分配係数(LogPow)が高いものと低いもの、⑤分析対象とする物質の標準品が試薬として入手可能であること、⑥農薬として使いやすく残留物濃度がより均質にな

ることが期待される剤型が存在すること、⑦収穫前期間が同じであり混合剤が市販されていること、⑧分析に係る経費、などを総合的に考慮して選択した。

## B-2. インカード試料の作成方法

### B-2-1. 稲(玄米)

本年度研究においても、わが国の代表的穀物である稲(品種：コシヒカリ)を栽培し、インカード試料の作成について検討した。本研究が目的とするインカード試料の作成には、実際の農業に即した条件での作物栽培が求められることから、圃場スケールでの稲の栽培を検討した。OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509 (OECD ガイドライン)は、通常の使用方法を反映した方法で試験物質を使用でき、代表性のある試料をバイアスなく採取できる規模の圃場における試験の実施を指示している。そこで、稲栽培用の試験圃場として昨年度研究に使用したのと同じ、約 17a の水田を使用した。また、OECD ガイドラインに準拠するために、十分な規模の緩衝地帯を設けた上で、同一の試験圃場内に処理区と無処理区とを設置した。

種籾は 2021 年 3 月 22 日に播種し、同年 4 月 22 日に苗を定植した。播種時に除草剤としてカフェンストロール・シクロスルフアムロン・ダイムロン・ベンゾビシクロン粒剤(商品名サスケ-ラジカルジャンボ；OAT アグリオ株式会社)

と殺虫剤としてイミダクロプリド粒剤(商品名アドマイヤ-CR 箱粒剤；クミアイ化学工業株式会社)を育苗箱処理した。

定植した苗の株間は 30 cm、畝間は 24 cm とし、裁植密度は 13.9 本/m<sup>2</sup>とした。各処理区の面積は 200 m<sup>2</sup> とし、うち外周 50 m<sup>2</sup>を番外区とし、残りを試験区とした。

インカード試料の作成に使用する農薬の有効成分は、スルホキサフロル(農薬商品名エクシードフロアブル；有効成分濃度スルホキサフロル 20%；日産化学株式会社)とブプロフェジン(農薬商品名アプロード水和剤；有効成分濃度ブプロフェジン 25%；日本農薬株式会社)とした。スルホキサフロル剤は、2000 倍希釈で、4 回の散布を 7 日間隔で行った。ブプロフェジン剤は 1000 倍希釈で、3 回散布を 7 日間隔で行った。希釈倍率は商品ラベルに記載されている最大の使用方法に則り決定した。

各剤はラベルに記載のあるうち収穫前期間並びに投与間隔が最小となるように、収穫 28 日前(令和 2021 年 7 月 25 日)、収穫 21 日前(同年 8 月 1 日)、収穫 14 日前(同年 8 月 8 日)、収穫 7 日前(同年 8 月 15 日)に散布した。すなわち、スルホキサフロルは 7 日間の間隔で計 4 回、ブプロフェジンは 7 日間の間隔で計 3 回投与した。スルホキサフロルとブプロフェジンの使用基準に決められた使用回数は育苗箱処理も含めると、それぞ

れ最大3回と4回であるが、本研究では定植後の最大使用回数分の投与を行った。

収穫(2021年8月22日)は、農薬残留物のコンタミネーションを避けるために無処理区から行き、乗用コンバインを用いて、刈り取りと脱穀を行った。脱穀後の籾は、ガラス温室にて風乾処理し、水分が16%になるように調整した。水分調整した籾は、籾摺り後に玄米として直ちに-20℃にて保存した。

### B-2-2.チャノキ(荒茶)

米・インカード試料の作成と同様に茶・インカード試料の作成に関しても、実際の農業に即した条件での作物栽培が求められることから、圃場スケールでのチャノキの栽培を検討した。

品種「やぶきた」を栽培している約10aの茶畑を圃場として使用した。栽培条件を同様または同一とするために、十分な規模の緩衝地帯を設けた上で、農薬処理区と無処理区とを同一圃場内に設置した。また、処理区を選ぶにあたり農薬の使用履歴を確認し、作成するインカード試料への影響が無いことを確認した。

チャノキは畝幅1.8mで定植されており、高さは0.65m、栽植密度は約1.8本/m<sup>2</sup>であった。各処理区の面積は15m<sup>2</sup>とした。被覆資材(ダイオラッセル黒)は、農薬投与後に薬液が乾燥したことを確

認した後に設置した。

本研究において投与した農薬の有効成分は、ジノテフラン(農薬商品名アルバリン顆粒水溶剤;有効成分濃度ジノテフラン 20%;アグロカネショウ株式会社)、クロルフェナピル(農薬商品名コテツフロアブル;有効成分濃度クロルフェナピル 10%;日本曹達株式会社)及びトルフェンピラド(農薬商品名ハチハチ乳剤;有効成分濃度トルフェンピラド 15%;日本農薬株式会社)とした。ジノテフラン剤とクロルフェナピル剤は、2000倍希釈で、1回の投与を摘採7日前(2021年6月22日)に行った。トルフェンピラド剤は、1000倍希釈で、1回の投与を摘採14日前(2021年6月15日)に行った。なお、使用基準に規定されたジノテフラン剤とクロルフェナピル剤の最大使用回数は2回であるが、チャノキの生育状況と慣行農業を考慮し、本研究では1回の投与とした。

収穫(2021年6月29日)は、4~5葉期(出開)に、農薬残留物のコンタミネーションを避けるために無処理区から行った。試験区の両端約50cmを除き、乗用型摘採機を用いて試験区全体から摘採した。ブローアにて水滴(朝露)を飛ばし、乾燥したことを確認後、生葉を摘採した。その後、直ちに荒茶への調整作業を、無処理区から順に行った。すなわち、各試験区の生葉約250gずつをそれぞれ清浄なナイロン網袋に詰め、蒸熱処理(約

90 秒 ; 104°C ; 0.01 MPa)を行った。蒸熱処理後の蒸葉は、網袋に入れたまま、清浄な紙を敷いた浅いコンテナに並べて約 150 分間(30 分ごとに 4 回切り返し)風乾した。各試験区の試料は包装後にフレスコに入れ、それぞれ窒素封入して密閉し、-40°Cにて保存した。

### **B-3. インカード試料における農薬残留物の分析**

約 1 kg の玄米を 0.5 mm メッシュを装着した超遠心粉砕機 ZM-200(Retsch 製)を用いて粉砕した。また、100~150 g の荒茶を小型粉砕機を用いて粉砕した。調製した分析用試料は、公示分析法を基礎として構築した基本分析法により分析した。基本分析法の詳細は、研究課題 2 の結果報告に含まれているため、参照されたい。測定溶液の調製についてのみ以下に示す。

#### **B-3-1. 玄米試料を対象とする基本分析法**

試料 10.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に

注入し測定した。

#### **B-3-2. 荒茶試料を対象とする基本分析法**

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした。

### **C. D. 結果及び考察**

#### **CD-1. インカード試料の作成**

##### **CD-1-1. 米・インカード試料**

米・インカード試料を作成するために、約 17a の水田において稲を栽培した。栽培した稲の草丈は無処理区において 122.4±1.7cm、農薬処理区において 125.2±2.3 cm であり、茎数は無処理区において 30.2±5.0 本、農薬処理区において 30.8±2.9 本であった。草丈及び茎数に、処理区間で有意な差は認められなかった。作物の大きさ(草丈など)と重量は、散布した農薬成分の付着量に大きく影響すると考えられる。草丈は作物の葉面積と高い正の相関を示すため、作物の大きさに比例して、作物に付着する農薬有効成分の量が増加することが予想され

る。本研究では、葉身、稈+葉鞘及び穂の各部位重量にも有意な差は認められなかった。これらの結果から、処理区間の差が少なく、体重量のそろった作物栽培がされたものと考えられる。

収量構成要素とは作物の収量を規定する形質要素を指す。稲の収量構成要素は、穂数(本/株)、一穂粒数(粒/穂)、登熟歩合及び千粒重(g)であり、ここでの登熟歩合は全粒数に対する登熟した粒数の割った値である。玄米収量( $\text{g}/\text{m}^2$ )は、これら収量構成要素をすべて乗じた値であり、以下の式で表される。

単位面積あたりの玄米収量( $\text{g}/\text{m}^2$ )=  
穂数(本/株)×一穂粒数(粒/穂)×登熟歩合×千粒重(g)

玄米収量は、無処理区において  $554.5 \pm 67.5 \text{ g}/\text{m}^2$ 、農薬処理区において  $657.9 \pm 48.7 \text{ g}/\text{m}^2$  であり、処理区間で有意な差は認められなかった。また、収量構成要素である穂数、一穂粒数、登熟歩合及び千粒重においても処理区間で有意な差が認められなかったことから、本研究で実施した農薬投与による作物栽培への影響は小さいと考えられ、通常農業における農薬使用の場合と同様の残留物を含むインカード試料の作成が期待された。

#### CD-1-2. 茶・インカード試料

慣行農業に従い、被覆を剥がしブローアによって露を飛ばした後、葉が乾いてい

ることを確認して、摘採機を用いてチャノキから生葉を採取した。各処理区から約 5 kg の生葉を摘採し、その後速やかに蒸熱処理と風乾を行い、荒茶に調製した。無処理区、ジノテフラン処理区、クロルフェナピル処理区、トルフェンピラド処理区から得られた荒茶量を栽培面積あたりの重量として示せば、それぞれ  $80.1 \text{ g}/\text{m}^2$ 、 $77.0 \text{ g}/\text{m}^2$ 、 $81.3 \text{ g}/\text{m}^2$ 、 $76.3 \text{ g}/\text{m}^2$  となる。これら収量の観点からは、処理区に関係なく均質な荒茶が調製されたことが示唆され、通常農業における農薬使用の場合と同様の残留物を含むインカード試料の作成が期待された。

#### CD-2. インカード試料における各農薬残留物濃度

本研究において作成された玄米インカード試料を、公示分析法を基礎とする基本分析法により分析した。なお、収穫後脱稃して得た玄米の一部(約 1 kg)を採取し粉碎することで分析用試料を調製した。基本分析法を用いて得られた米・インカード試料におけるスルホキサフロル濃度は  $0.396 \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $0.422 \text{ mg}/\text{kg}$ 、ブプロフェジン濃度は、 $0.201 \text{ mg}/\text{kg}$ ~ $0.217 \text{ mg}/\text{kg}$  の範囲であった。

本研究において作成された茶・インカード試料を、公示分析法を基礎とする基本分析法により分析した。なお、調製した荒茶の一部(約 100 g)を採取し粉碎することで分析用試料を調製した。基本分

析法を用いて得られた茶・インカード試料におけるジノテフラン濃度は 20.8 mg/kg～22.6 mg/kg、トルフェンピラド濃度は 15.3 mg/kg～16.3 mg/kg の範囲であった。

以上の結果から、加工による残留物への影響の観察、また分析法の妥当性確認に必要な濃度で農薬残留物を含むインカード試料が作成されたと考えられた。

## 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

### A. 研究目的

現在のわが国政府の方針として、農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出促進が示されている。食品安全行政の国際整合を進めることは、この政府方針に沿った取組の基礎を構築することに等しく、極めて重要である。例えば、輸出先国に設定された MRL に対して、輸出農産品等における農薬残留物濃度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には、輸出先国が要求するデータを科学的根拠としてインポートトレランス申請することが、国際整合した食品安全行政に基づく輸出促進のための取組の具体例となる。国際標準の MRL 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、そのような分析法が十分に検証されておらず、また国内導入も進んでいない。そのため、農産品等輸出促進の障壁となり、また国内における検査効率向上の妨げとなる可能性があり、解決すべき課題である。

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。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、作物残留試験データの取得にも利用され始めている。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。

本研究では、QuEChERS 法と称される分析法のうち代表的な方法である EU 法(EN 15662)に基づき、玄米と茶に適用可能な分析法を構築した。構築した QuEChERS 法と公的に示されている従来の分析法の両方を用いて、使用基準に従い農薬を投与した結果としての残留物を含む玄米と茶のインカード試料を計画的に分析し得られた分析値を比較することで、QuEChERS 法の性能を厳密に評価することを目的とした。

### B. 研究方法

#### B-1. QuEChERS 法の厳密な性能評価

##### B-1-1. 標準品

- ・スルホキサフロル標準品:純度 99.9 % (林純薬工業製)
- ・ブプロフェジン標準品:純度 99.4 % (富士フイルム和光純薬製)

- ・ジノテフラン標準品：純度 99.8 % (富士フィルム和光純薬製)
- ・トルフェンピラド標準品：純度 99.7 % (林純薬工業製)

## B-1-2. 装置

- ・超遠心粉砕機：ZM-200  
(Retsch 製)
- ・小型粉砕機：ABSOLUTE3  
(Vitamix 製)
- ・ホモジナイザー：  
T25 digital ULTRA-TURRAX  
(IKA 製)
- ・エルビスシェーカー  
(スギヤマゲン製)
- ・多本架冷却遠心機：H-80Ra  
(コクサン製)
- ・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；LCMS-8050  
(島津製作所製)
- 解析ソフト：LabSolutions LCMS (ver. 5.96)  
(島津製作所製)
- カラム：InertSustain C18 (内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm)  
(ジールサイエンス製)
- カラム温度：40℃

## B-1-3. 試料の調製

### B-1-3-1. 分析用試料(インカード試料

### 及びコントロール試料)の調製

#### 玄米試料の調製

稲の栽培時に使用基準に従い農薬を投与し調製した玄米を米・インカード試料、農薬を投与せず調製した玄米を米・コントロール試料とした。約 1 kg の米・インカード試料、及び米・コントロール試料を 0.5 mm メッシュを装備した超遠心粉砕機を用いて粉砕することにより、分析用試料を調製した。調製した分析用試料は、-20℃の条件で冷凍保存した。

#### 茶試料の調製

チャノキの栽培時に使用基準に従い農薬を投与し調製した荒茶を茶・インカード試料、農薬を投与せず調製した荒茶を茶・コントロール試料とした。小型粉砕機を用いて約 100 g の茶・インカード試料及び約 150 g の茶・コントロール試料を粉砕し分析用試料を調製した。調製した分析用試料は、-20℃の条件で冷凍保存した。

### B-1-3-2.管理用試料の調製

適正な分析操作が行われたことを確認すること、及び確認がされた場合には分析法の妥当性確認の根拠とすることを目的に、管理用試料を調製しインカード試料とともに併行分析した。また、凍結保存するインカード試料中での残留物の安定性を確認することを目的とする管理用試料も調製

し、一定の期間保存後に分析した。各管理用試料の調製方法は以下の通りである。

#### 玄米管理用試料の調製

B-1-3-1.に示した方法に従い調製した米・コントロール試料を、基本分析法の場合には 10.0 g、QuEChERS 法の場合には 5.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 0.1 mg/kg になるようにスルホキサフロル及びブプロフェジン標準品を添加することで管理用試料を調製した。具体的には、基本分析法の場合には添加用混合標準溶液(1 mg/L)1 mL、QuEChERS 法の場合には添加用混合標準溶液 (2.5 mg/L)200 µL を、それぞれ量り取った米・コントロール試料に添加した。調製した管理用試料を米・インカード試料との併行分析、及び凍結保存安定性の確認に使用した。

#### 茶管理用試料の調製

B-1-3-1.に示した方法に従い調製した茶・コントロール試料を、基本分析法の場合には 5.0 g、QuEChERS 法の場合には 5.0 g あるいは 2.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 1 mg/kg になるようにジノテフラン及びトルフェンピラド標準品を添加し、茶・インカード試料と併行分析するための管理用試料を調製した。具体的には、試料量が 5.0 g の場合には添加用混合標準溶液(2.5 mg/L)200 µL、2.0 g の場

合には添加用混合標準溶液 (10 mg/L)200 µL を、それぞれ量り取った茶・コントロール試料に添加した。また同様に、0.1 mg/kg の濃度の管理用試料を調製し、凍結保存安定性の確認に使用した。

### **B-1-4. 分析**

#### **B-1-4-1. 分析対象化合物**

インカード試料の作成に用いる有効成分の選択においては、農薬投与の観点以外にも、土壌残留等の圃場への影響、物理的・化学的特性による分析への影響、高温加水分解等に関連した加工への影響を総合的に考慮した。その結果として、稲の栽培時にはスルホキサフロル並びにブプロフェジンを、チャノキの栽培時にはジノテフラン並びにトルフェンピラドを有効成分として含む農薬を投与した。上記有効成分は、農薬投与の結果、残留物として農産品に含まれる可能性があり、国際的な残留物の定義及び本研究の分析対象化合物に一致する。各有効成分(分析対象化合物)の物理的・化学的特性の1つとして、LogPoW を以下に示す。  
スルホキサフロル(Sulfoxafloor):0.802  
ブプロフェジン(Buprofezin):4.3  
ジノテフラン(Dinotefuran):-0.549  
トルフェンピラド(Tolfenpyrad):5.61

#### **B-1-4-2. 分析法**

#### **B-1-4-2-1. 測定用溶液の調製**

##### 玄米試料を対象とする基本分析法

本研究では、玄米試料に含まれるスルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とする基本分析法として、公示一斉分析法及び個別分析法(スルホキサフロル/農産物)が採用している抽出溶媒を変更せず、LC-MS/MSによる測定を前提として、以下の分析法を構築し使用した。

試料 10.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し測定した。

##### 玄米試料を対象とする QuEChERS 法

本研究では、玄米試料に含まれるスルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とする QuEChERS 法として以下を構築し使用した。

試料 5.0 g に水 10 g 及びアセトニトリル 10 mL を加え、シェイカーを用いて 250 rpm で 1 分間振とうした。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、250 rpm で 1 分間振とうした。3000 rpm で 5 分間遠心分離し、アセトニトリル層を抽出液として得た。抽出液を 0.5 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し測定した。

##### 茶試料を対象とする基本分析法

本研究では、茶試料に含まれるジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする基本分析法として、公示一斉分析法及び個別分析法(ジノテフラン/農産物)が採用している抽出溶媒を変更せず、LC-MS/MS による測定を前提として、以下の分析法を構築し使用した。

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し測定した。

##### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

本研究では、茶試料に含まれるジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする QuEChERS 法として以下を構築し使用した。

試料 2.0 g に水 10 g 及びアセトニトリル 10 mL を加え、シェイカーを用いて 250 rpm で 1 分間振とうした。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、250 rpm で 1 分間振とうした。3000 rpm で 5 分間遠心分離し、アセトニトリル層を抽出液として分取した。抽出液を 0.5 mL 分取しメタノールで 20 mL に定容後、1 mL を分取しさらにメタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し測定した。

#### B-1-4-2-2. 測定条件

一例として、スルホキサフロルの測定条件を以下に示す。

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(50：50)

流量：0.2 mL/min

注入量：2  $\mu$ L

コリジョンガス：アルゴン

モニターイオン等：276、213 ( $m/z$ )

#### 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、最小二乗法によ

り得た一次回帰式を検量線として用いた。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、分析法と分析対象化合物との組合せごとに濃度を算出した。一例として、玄米試料を対象に基本分析法を用いた場合のスルホキサフロル並びにブプロフェジン濃度の算出方法について、以下に示す。

・スルホキサフロル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  200 mL  $\times$  20 mL / 1 mL  $\times$  1/10 g

・ブプロフェジン濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  200 mL  $\times$  20 mL / 1 mL  $\times$  1/10 g

#### C. D. 結果及び考察

##### CD-1-1. 分析法の構築と管理用試料(添加試料)の分析

##### CD-1-1-1. 基本分析法並びに QuEChERS の構築

わが国において公的に示されている農産品中のスルホキサフロル、ブプロフェジン、ジノテフラン、トルフェンピラドを対象とする分析法は、アセトニトリルを溶媒としてホモジナイズ抽出した後に精製し、LC-MS(MS)に

より測定することを骨格としている。公的に示された分析法の本研究における役割は、QuEChERS法の性能を評価するための基準を与えることである。そのため、測定にはQuEChERS法と共通してLC-MS/MS系を使用することとした。また、測定用溶液の希釈により、妨害ピークの影響を受けずに測定が可能であったため、ミニカラム等を用いた精製工程は不要であると判断した。以上の考察と基礎データに基づき、基本分析法を構築した。また、EN15662を基礎とするQuEChERS法を構築した。本研究において構築したQuEChERS法は、基本分析法と比較して1/2の費用と1/5の時間で実施することができる。上記のコスト比較の対象とした基本分析法も精製工程を含まないため、精製工程や誘導體化の工程を含む他の分析法に比べた場合には、コストがより低くなるかも知れない。しかし、食品と分析対象化合物の組合せを考慮せず、また分析法の性能を比較しないままにコストだけを比較することはできない。

#### **CD-1-1-2.管理用試料(添加試料)の分析結果に基づく妥当性確認**

コントロール試料に標準品を添加することで管理用試料(添加試料)を調製し、インカード試料とともに併行分析(n=6)した。その結果、異常な分析値

が得られることはなかった。このことから、予期せぬ人為的なミスや装置の不具合等がなく適切な分析が行われたことが確認された。以下、玄米と茶とに分けて管理用試料の分析結果を示し考察する。

#### 玄米試料

玄米に設定されているスルホキサフロル及びブプロフェジンのMRLはそれぞれ0.5 mg/kgと1 mg/kgである。また本研究においては、国内登録されている使用基準の中から残留量が最大になる使用基準を選択して農薬を投与し、インカード試料を作成している。以上のとおり、MRLの値並びに農薬投与の実際から予想される濃度、及びインカード試料の予備分析の結果を踏まえて、玄米管理用試料におけるスルホキサフロル及びブプロフェジンの濃度を0.1 mg/kgとすることを決めた。

玄米コントロール試料にそれぞれの濃度が0.1 mg/kgになるようにスルホキサフロル及びブプロフェジン標準品を添加し調製した管理用試料を、インカード試料とともに併行分析した。その結果から推定された基本分析法並びにQuEChERS法の併行精度(RSD%)はそれぞれ5%未満、回収率は90%~110%の範囲に含まれていた。これら性能の推定値は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性

評価ガイドライン」(平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号) (以下、「妥当性評価ガイドライン」という。)により示された性能規準の値を満たしている。そのため、管理用試料の分析値に基づけば、基本分析法並びに QuEChERS 法ともに妥当性が確認されたと判断される。

ブプロフェジンに対する回収率を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、QuEChERS 法を用いた場合に若干低値となった。この回収率を与えたブプロフェジン分析値を対象に non-paired t-test を用いた検定を行った結果、有意差が認められた ( $P < 0.01$ )。なお、スルホキサフロル分析値についても同様に t 検定を行ったが、有意差は認められなかった。

#### 茶試料

茶に設定されているジノテフラン及びトルフェンピラドの MRL はそれぞれ 25 mg/kg と 30 mg/kg である。また本研究においては、玄米と同様に茶についても、国内登録されている使用基準の中から残留量が最大になる使用基準を選択して農薬を投与し、インカード試料を作成している。以上のとおり、MRL の値並びに農薬投与の実際から予想される濃度、及びインカード試料の予備分析の結果を踏まえ、さらに分析法の性能が反映されることも期待して、茶管理用試料におけるジノ

テフラン及びトルフェンピラドの濃度を 1.0 mg/kg とすることを決めた。

茶コントロール試料にそれぞれの濃度が 1.0 mg/kg になるようにジノテフラン及びトルフェンピラド標準品を添加し調製した管理用試料を、インカード試料とともに併行分析した。その結果、茶試料中のジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする基本分析法並びに QuEChERS 法の併行精度はそれぞれ 5%未満、回収率は 90%~110%の範囲に含まれていた。これら性能の推定値は、妥当性評価ガイドラインにより示された性能規準の値を満たしている。そのため、管理用試料の分析値に基づけば、基本分析法並びに QuEChERS 法ともに、妥当性が確認されたと判断される。ジノテフラン及びトルフェンピラドの回収率を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、いずれの残留物の回収率についても QuEChERS 法を用いた場合に若干低値となった。これらの回収率を与えた分析値を対象に non-paired t-test を用いた検定を行った結果、有意差が認められた ( $P < 0.01$ )。

#### CD-1-1-3.インカード試料の凍結保存安定性の確認

管理用試料を、インカード試料と同一の条件(-20℃)で凍結保存し、基本分析法を用いて、0 日目及び 100 日目に

併行分析(n=2)した。玄米試料と茶試料から得られた結果ごとに以下に述べる。

#### 玄米試料

0.1 mg/kg の濃度でスルホキサフロル及びブプロフェジンを含む玄米管理用試料を凍結保存の前後に分析した。その結果、スルホキサフロル及びブプロフェジンともに、0 日目と 100 日目に得られた分析値に異常なばらつきは認められなかった。また 0 日目の分析値に対する 100 日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、スルホキサフロルとブプロフェジンのそれぞれについて 99%及び 98%であった。これらの結果により、スルホキサフロルとブプロフェジンは、凍結保存された試料において最低 100 日間は安定であることが確認された。

#### 茶試料

0.1 mg/kg の濃度でジノテフラン及びトルフェンピラドを含む茶管理用試料を凍結保存の前後に分析した。その結果、ジノテフラン及びトルフェンピラドともに、0 日目と 100 日目に得られた分析値に、異常なばらつきは認められなかった。また 0 日目の分析値に対する 100 日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、ジノテフランとトルフェンピラドのそれぞれについて 98%及び 100%であった。これらの結果により、ジノテフランとトルフ

エンピラドは、凍結保存された試料において最低 100 日間は安定であることが確認された。

#### **CD-1-2. インカード試料の分析を通じた QuEChERS 法の性能評価**

最初に、基本分析法を用いてインカード試料を分析し、その結果に基づき農薬残留物濃度の値付けをした。次いで、QuEChERS 法により得た分析値と値付けした値とを比較することで、QuEChERS 法の性能評価を試みた。

#### 玄米試料

米・インカード試料を基本分析法、及び QuEChERS 法により併行分析(n=6)した。

米・インカード試料から得られたスルホキサフロルの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.3958 mg/kg～0.4221 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 0.40 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.3908 mg/kg～0.4058 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 0.40 mg/kg であった。分析値の範囲に若干の違いが認められたが、平均値はよく一致しており、noparid t-test を用いた検定によっても有意差は認められなかった。また、基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 97%～100%と推定された。精度と真度がともに、妥当性評価ガイドラインにされた性能規準値を高い水準で

満たしており、玄米に含まれるスルホキサルを対象とする基本分析法と QuEChERS 法との間には、注意すべき性能の違いはないと考えられる。

米・インカード試料から得られたブプロフェジンの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.2007 mg/kg ~ 0.2171 mg/kg の範囲であり平均値は 0.21 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.1924 mg/kg ~ 0.2093 mg/kg の範囲であり平均値は 0.20 mg/kg であった。得られた分析値の範囲また平均値はともに、QuEChERS 法を用いた場合において、基本分析法を用いた場合に比べてわずかに低値となった。これらの分析値を対象に、noparid t-test を用いた検定を行った結果、有意差が認められた ( $P < 0.01$ )。基本分析法に比べて QuEChERS 法により得られる分析値が低値になる結果は、管理用試料の分析結果とも一致している。基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 91% ~ 99% と推定される。そのため、妥当性が確認されたと判断してよい。しかし先に言及したとおり、差がそれほど大きくはないものの、管理用試料とインカード試料の両方の分析結果から、QuEChERS 法により得られる値は基本分析法により得られる値に比べて低くなる可能性が高いと考えられる。昨年度研究において検討したジノテ

フランとエトフェンプロックスと同様に、脂溶性が高い農薬を対象として QuEChERS 法により得られる分析値は、分析法の妥当性には影響を及ぼさない程度で、真値に比べて低値になりやすいことが強く示唆された。

#### 茶試料

茶・インカード試料を基本分析法、及び QuEChERS 法のそれぞれにより併行分析 ( $n=6$ ) した。

茶・インカード試料から得られたジノテフランの分析値は、基本分析法を用いた場合には 20.8 mg/kg ~ 22.6 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 22.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 19.7 mg/kg ~ 20.7 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 20.0 mg/kg であった。上記の通り、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたジノテフラン分析値の範囲には重なりがない。このことは、一般に考えれば、分析による変動を考慮しても、同一試料から一致した分析値が得られる確率が低いことを意味する。noparid t-test を用いた検定によっても有意差が認められた ( $P < 0.01$ )。また、基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 90% ~ 94% と推定された。

茶・インカード試料から得られたトルフェンピラドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 15.3 mg/kg ~ 16.3

mg/kg の範囲であり平均値は 16.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 14.1 mg/kg~14.5 mg/kg の範囲であり平均値は 14.0 mg/kg であった。ジノテフランの場合と同様、トルフェンピラドの場合にも、同一試料から基本分析法と QuEChERS 法のそれぞれを用いて得られた分析値の範囲に重なりはなかった。すなわち、ジノテフランの場合と同様に、同一試料から一致した分析値が得られる確率は低いと考えられる。noparid t-test を用いた検定によっても有意差が認められた ( $P < 0.01$ )。また、基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 90%~93%と推定された。茶・インカード試料に含まれるジノテフラン並びにトルフェンピラドを対象として QuEChERS 法により得られる分析値が、基本分析法により得られる分析値に比べて低値になることは、管理用試料から得られた分析値からも予想されていたことかもしれない。

ジノテフラン及びトルフェンピラ

ドの LogPoW はそれぞれ -0.549 及び 5.61、水溶解度は 570.0 mg/L 及び 0.387 mg/L であることから、ジノテフランは水溶性が高く、トルフェンピラドは脂溶性が高い。先に述べたとおり、玄米試料に含まれる残留物の脂溶性が高い場合には、QuEChERS 法を用いて得られる分析値が基本分析法を用いて得られる分析値に比べて低値になることが強く示唆されている。しかし茶試料については、残留物がもつ脂溶性という物理的・化学的特性に依らずに、検討した 2 つの残留物の回収率が QuEChERS 法を用いた場合により低くなった。玄米試料に含まれるジノテフランを対象とする場合には、基本分析法と QuEChERS 法により得られる分析値に有意差がないことが示されている。茶インカード試料から得られる分析値が基本分析法と QuEChERS 法との間で有意差を生じた今回の結果について、その原因解明を含むより明確な結論を得るためには、他の農薬残留物を対象にするなど、さらに検討が必要である。

## 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

わが国は世界一の農林水産物純輸入国となっている。この状況を是正するために令和 2 年 4 月に施行された「農林水産物及び食品の促進に関する法律」では、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。輸出先国に 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比べ低い場合には対応が必要になる。また、暴露量の精密推定や農産加工品における MRL 設定の必要性を検討するためのデータ取得を目的とする加工試験が、貿易量の大きな主要な農産加工品でしか実施されていないことも重要な課題である。

そこで本研究では、わが国からの輸出可能性は高いがこれまでに加工試験が実施されていない農産加工品を選定し、各種農薬と組合せて加工試験を実施することで加工係数等の重要な知見を得ることを目的とした。昨年度研究では、米を原料とし、工業的に製造したこめ油及び炊飯米の加工係数と物質収支(マスバランス)を算出した。本年度研究では、昨年度の研究とは異なる農薬残留物を含

む米を原料として、引き続きこめ油と炊飯米の加工試験を実施した。さらに、米と同様に主要でありかつ輸出の可能性の高い農産品として茶を選定し、飲料茶への加工試験を実施して加工係数とマスバランスを算出した。

### B. 研究方法

#### B-1. 米加工試験

##### B-1-1. こめ油の製造

研究課題 1 の結果として報告したとおり、本年度研究においてはスルホキサフロル及びブプロフェジンをも有効成分として含む農薬を投与して稲を栽培し、米・インカード試料を作成した。米・インカード試料の作成に関して、圃場における収穫、脱穀、脱稈までの工程は東京農業大学で実施した。工業的なこめ油の製造は、昨年度研究に引き続き、築野食品工業株式会社に委託した。

インカード試料として得られた玄米(51.54 kg)から米糠を製造する工程は、精米度合いを 9%として 1 試行で実施し、その結果 4.67 kg の米糠を得た。こめ油の製造工程は、得られた米糠を等量分割して 2 試行で行った。

こめ油は、以下の通り製造した。米

糠に対して5倍量のヘキサンを加えて、数時間攪拌し米原油が溶解しているヘキサン層を分取した。糠の残留物に対して先に加えた量の3分の1に相当する量のヘキサンを加え、数時間攪拌後、米原油が溶解しているヘキサン層を分取し先の抽出液と合一した後ヘキサンを除去し、米原油を得た。得られた米原油に温水を加え混合しガム質を除去する脱ガム工程、ヘキサンを加えロウ分を除去する脱ロウ工程、水酸化ナトリウムにより処理する脱酸工程、酸性白土により処理する脱色工程、及び240℃で533 Pa以下の状態で2時間水蒸気により処理する脱臭工程を実施した。これらの工程を経て得られた脱臭油を市場流通するコメ油に相当する試料とした。インカード試料の他に、加工試験の工程と相当する工程の市販コメ油製造用中間産物を選びコントロール試料として用いた。

本研究では、加工工程における玄米、精白米、糠、脱脂糠、米原油、脱臭油、精白米を対象とし、マスバランス及び加工係数を算出した。

### **B-1-2. 米飯の調理**

昨年度研究の一環として実施した調査の結果、米飯調理時の白米の研ぎ方には様々な方法があり一様とはならないことが明らかとなった。そ

のため、株式会社神明及び福井精米株式会社が推奨する2種の方法で白米を研ぐ加工試験を実施し、加工係数への影響について検証した。その結果、白米の研ぎ方の違いが加工係数に影響を与えないことを確認した。この結果を踏まえ、本年度研究においては、株式会社神明が推奨する方法で白米を研ぎ、家庭用炊飯器を使用し炊飯した。具体的な炊飯方法は以下の通りである。

炊飯釜に約480g(3合)の米を入れ、水1Lを加え2~3回手早くかき混ぜ、水を捨てた。この操作をさらに2回繰返した。最後に水を約560mL加え、30分間浸漬し、家庭用炊飯器の標準モードで炊飯した。

分析用試料を調製するために、得られた炊飯米に重量の1.15倍の水を加え、米粒が確認できなくなる程度まで粉碎した。

## **B-2. 茶加工試験**

### **B-2-1. 飲料茶の調製**

研究課題1の結果として報告したとおり、本年度研究においてはジノテフラン及びトルフェンピラドを有効成分として含む農薬を投与してチャノキを栽培し、茶・インカード試料を作成した。チャノキの栽培から生葉の摘採、荒茶への加工は、国立研究開発法人農研機構植物防疫研究部門

果樹茶病虫害防除研究領域(金谷茶業研究拠点)に委託した。

調製後の保管や輸送が分析に与える影響を考慮し、分析を実施する一般財団法人日本食品分析センターにおいて飲料茶を調製した。インターネット等を通じて情報収集を行い、家庭におけるより一般的なお茶の淹れ方を検討した結果として、飲料茶の調製方法を以下の通り規定した。

荒茶を急須に 5 g 採取し、あらかじめ 90℃に加温したイオン交換水 250 mL を茶葉が舞わないように静かに注いだ。お湯を注いだ急須を時計回りに 2 回転、反時計回りに 2 回転した後に、2 分間静置した。浸漬液を全量回収し、飲料茶 1(1 煎目)とした。次いで、90℃に加温したイオン交換水 100 mL を飲料茶 1 を回収した後の急須に注いだ。お湯を注いだ急須を時計回りに 2 回転、反時計回りに 2 回転した後に、2 分間静置し、浸漬液を全量回収し、飲料茶 2(2 煎目)とした。飲料茶 2 を回収した後に急須に残った茶殻も全量回収し試料とした。飲料茶の調製は 2 試行で行った。

### B-3. 分析

各試料における農薬残留物の分析は、一般財団法人日本食品分析センターが実施した。

#### B-3-1. 分析対象品目

米加工試験に関しては、玄米、糠、脱脂糠、米原油、脱臭油、精白米及び炊飯米の 7 品目を分析対象品目とした。また、茶加工試験に関しては、荒茶、飲料茶 1、飲料茶 2 及び茶殻の 4 品目を分析対象品目とした。

#### B-3-2. 分析対象化合物

米加工品目における分析対象化合物は、スルホキサフロル及びプロフェジン、また茶加工品目における分析対象化合物は、ジノテフラン及びトルフェンピラドとした。

#### B-3-3. 試薬

アセトン、アセトニトリル、ヘキサンは関東化学株式会社製の残留農薬試験用、メタノールは関東化学株式会社製の高速液体クロマトグラフ用を使用した。塩化ナトリウム、酢酸アンモニウムは関東化学株式会社製の特級を使用した。InertSep C18(1 g)、InertSep GC-e(250 mg)、InertSep k-solute 5 mL 用、InertSep Slim-J C18-C(500 mg)はジーエルサイエンス株式会社製を使用した。

#### B-3-4. 測定用溶液の調製

##### 米分析対象品目

米分析対象品目の種類に応じて、5 種の方法を用いて測定用溶液を調製した。その一例として、玄米を試料と

する場合の調製方法を以下に示す。

玄米 10.0 g を採取し、水 20 mL を加え 30 分間静置した。その後、アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズ後吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、再度ホモジナイズし、吸引ろ過した。得られたろ液を合一し、アセトニトリルを加え 200 mL に定容した。定容後の溶液 1 mL 分取し、減圧濃縮、窒素乾固して得た残留物を 20 mL のメタノールで再溶解した溶液を、LC-MS/MS により測定した。

#### 茶分析対象品目

茶分析対象品目及び分析対象化合物の種類に応じて、4 種の方法を用いて測定用溶液を調製した。一例として荒茶を試料とする場合の調製方法を以下に示す。

試料 5.0 g を採取し、水 20 mL を加え 30 分間静置した。その後、アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズ後吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、再度ホモジナイズし、吸引ろ過した。得られたろ液を合一後アセトニトリルを加えて正確に 200 mL に定容した溶液を、LC-MS/MS により測定した。

#### **B-3-5.LC-MS/MS による測定条件**

スルホキサフロルを分析対象とす

る場合を、LC-MS/MS による測定条件の一例として示す。

#### LC-MS/MS 機種

LC 部 : Nexera X2(LC30-AD)

(島津製作所製)

MS 部 : LCMS-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  $\mu$ m)

(ジーエルサイエンス製)

カラム温度 : 40°C

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(50 : 50)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 2  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 276、213  $m/z$

#### **C. D. 結果及び考察**

##### **1. 保管設備及び試料輸送時の温度モニタリング**

分析対象品目を含む試料の保存を開始した 2021 年 9 月 1 日より、6 時間毎に冷凍庫内の温度をモニタリングした。保存期間中に観察された最高温度は-18.2°C、最低温度は-20.6°C であり、異常な変動は確認されなかった。また、試料に温度記録計を同梱し、圃場や試験所等の間で輸送する

際の温度をモニタリングした結果からも、異常な変動は確認されなかった。

## 2. こめ油の製造及び炊飯調理

本研究は、OECD 文書(ガイダンス文書及びテストガイドライン)に則り、製造過程でのマスバランスを確認しつつ、工業的に製造したこめ油の加工係数を算出することを目的としている。そこで、工業的なこめ油の製造が可能な築野食品工業株式会社に、米・インカード試料を原料とする脱臭油の製造を委託した。こめ油の製造は 2 試行し、各工程で得られた中間産物の重量とその一部を採取した試料における農薬残留物濃度を測定した。玄米 51.54 kg を搗精し、米糠 4.67 kg と精白米 46.85 kg を得た。精白米は炊飯調理に供するまで冷凍庫で保存した。分析用試料として 200 g を採取した後の米糠を等量分割し、米原油以降の製造工程を 2 試行した。1 試行目においては、2.10 kg の米糠から 1.66 kg の米原油が得られ、さらに 380 g の脱臭油が得られた。2 試行目においては、2.10 kg の米糠から 1.69 kg の米原油が得られ、さらに 378 g の脱臭油が得られた。

農林水産省の資料により、米の国内消費量のうち 67.3 %を家庭内消費が占めることが示されていることか

ら、昨年度研究と同様に、家庭用炊飯器を用いて炊飯米を調理した。株式会社神明が推奨する米の研ぎ方を採用し、炊飯調理を 2 試行した。1 試行目においては、0.45 kg の精白米から 1.14 kg の炊飯米が得られ、2 試行目においては、0.45 kg の精白米から 1.14 kg の炊飯米が得られた。コントロール試料もインカード試料と同様に炊飯調理し、0.45 kg の精白米から 1.15 kg の炊飯米を得た。コントロール試料とインカード試料との間、また試行の間で、炊飯米の収量の違いはなかった。

## 3. 飲料茶の調製

B-2-1.に示した方法に従い、2 試行で飲料茶を調製した。その結果、1 試行目において 222 g の飲料茶 1、97.1 g の飲料茶 2、23.7 g の茶殻が得られた。2 試行目においては、224 g の飲料茶 1、95.4 g の飲料茶 2、23.8 g の茶殻が得られた。試行の間で収量の違いはなかった。

## 4. 分析法の性能評価

本研究に用いる分析法の性能規準の基本として、LOQ が 0.01 mg/kg 以下であること、回収率が 70~120%であること、及び併行精度が 20%未満であることとした。

検量線の設計並びに分析法に規定

された希釈率に基づき、本研究に用いたスルホキサフロル及びブプロフェジン分析法の LOQ は、分析対象品目が玄米の場合には 0.08 mg/kg、糠、脱脂糠及び精白米の場合には 0.01 mg/kg、炊飯米の場合には 0.008 mg/kg であると推定された。またジノテフラン及びトルフェンピラド分析法の LOQ は、分析対象品目が荒茶の場合には 0.8 mg/kg、飲料茶の場合には 0.0001 mg/kg、茶殻の場合には 0.01 mg/kg であると推定された。玄米並びに茶を対象品目とした場合に推定される LOQ は性能規準として設定した LOQ に比べ高値となったが、作成したインカード試料から検出された濃度に比べて十分に低値(1/10 ないし 1/5 未満の値)であったことから、許容した。

米加工試験における分析対象品目のうち、脱脂糠、米原油、脱臭油、精白米については 0.01 mg/kg、米飯米については 0.008 mg/kg の濃度になるようにスルホキサフロル及びブプロフェジン標準品を添加し、3 併行で分析した。得られた分析値から推定された併行精度(RSD%)は全品目を通じて最大でも 5.0%であった。回収率は全品目を通じて 87%~114%となり、設定した性能規準の値を満たした。

茶加工試験における分析対象品目のうち、荒茶については 1.0 mg/kg、

飲料茶については 0.0001 mg/kg、茶殻については 0.01 mg/kg の濃度になるようにジノテフラン及びトルフェンピラド標準品を添加し、荒茶については 6 併行、その他品目については 3 併行で分析した。得られた分析値から推定された併行精度(RSD%)は全品目を通じて最大でも 3.4%であった。回収率は全品目を通じて 86%~108% となり、設定した性能規準の値を満たした。

以上の結果から、本研究において使用する分析法の妥当性を確認した。

#### 4. こめ油及び炊飯米の加工係数とマスバランス

スルホキサフロル及びブプロフェジンを有効成分として含む農薬を使用基準に従い投与して稲を栽培し、米・インカード試料を作成した。作成した米・インカード試料を原料として、脱臭油を製造し、炊飯米を調理した。玄米の搗精は 1 試行で、それ以外の製造あるいは調理工程は 2 試行で実施した。その結果得られた玄米を含む、糠、脱脂糠、米原油、脱臭油、精白米及び炊飯米の 7 品目を分析した。

マスバランスは、各加工工程で得られた産物の収量にその一部を採取した試料から得られた残留物濃度を乗じて計算により求めた。計算の際

は、糠、精白米からの加工工程における工程収率を根拠とした。炊飯米のマスバランスは得られた精白米を全て炊飯したと仮定し、計算した。玄米を通常取引される生鮮農産品として加工係数の導出を試みた。

米・インカード試料を搗精して得た糠と精白米の分析結果から、玄米に含まれるスルホキサフロル残留物の約 60%が精白米となる部分に局在していること、またブプロフェジン残留物の約 65%が糠となる部分に局在していることが明らかとなった。昨年度研究により、玄米におけるジノテフラン残留物の約 90%が精白米となる部分に局在していたことが明らかにされていることを併せて考えると、これら 3 種の農薬残留物の玄米における局在性と LogPoW との相関が示されたといえる。

スルホキサフロル残留物は、玄米に含まれている量の 1.5 %程度の量しか米原油に含まれておらず、米原油をさらに加工して得られる脱臭油からは検出されなかった。これらの結果からは、水溶性の高いスルホキサフロルは原油に含まれる量がそもそも少なく、その後の加工によって分解等することにより、流通するこめ油製品に相当する脱臭油からは検出されなくなると考えられた。一方、ブプロフェジン残留物は糠に含まれ

ていた量の全てが米原油に含まれていたが、スルホキサフロルと同様に脱臭油からは検出されなかった。これらの結果からは、脂溶性の高いスルホキサフロルは米原油に多く含まれるものの、脱臭工程において、240 °Cで 533 Pa 以下の状態で 2 時間水蒸気処理することにより分解すると考えられた。以上の通り、スルホキサフロル及びブプロフェジンがともに脱臭油から検出されなかったため、コメ油に対するこれら残留物の加工係数は実質的に算出されなかった。

炊飯調理の結果からは、スルホキサフロルとブプロフェジンのマスバランスがそれぞれ 88.4%と 41.6%に減少することが示された。JMPR の報告書には、スルホキサフロルは 25°C (pH 7)で安定、ブプロフェジンは 25°C (pH 7)で推定半減期が 378 日と記載されており、精白米を研ぐことによって残っていた糠が取り除かれたことや、高温、高圧で調理したことによる分解が疑われる。炊飯米への加工係数はスルホキサフロルについて 0.22、ブプロフェジンについて 0.04 と算出された。これらの加工係数が算出されたことにより、より精密な暴露量推定が可能になると考えられる。

## 5. 飲料茶の加工係数とマスバランス 輸出可能性が高く日本国内でも消

費量の多い荒茶を原料として飲料茶を調製し、ジノテフラン及びトルフェンピラドのマスバランス及び加工係数を算出した。ジノテフラン及びトルフェンピラド残留物を含む荒茶を原料として一煎目の茶(飲料茶 1)、二煎目の茶(飲料茶 2)及び茶殻を調製し分析対象品目とした。荒茶から飲料茶 2 までの調製を 2 試行で行い、得られた試料のそれぞれを分析した。ただし、茶殻のみ 1 試行分の試料を分析した。マスバランスは、加工工程ごとの試料収量に、相当する試料から得た分析値を乗じて計算により求めた。荒茶を流通する生鮮農産品として、飲料茶 1 及び飲料茶 2 への加工係数を算出した。

荒茶に含まれていたジノテフラン残留物の約 40%が飲料茶 1 に、また約 20%が飲料茶 2 に含まれていた。茶殻に含まれる残留物の量は、荒茶に含まれる量の約 43%であった。トルフェンピラド残留物については、荒茶に含まれていた量の 0.004%が飲料茶 1 に、また約 0.003%が飲料茶 2 に含まれていた。茶殻に含まれる量の割合は約 85%であった。マスバランスの合計はジノテフランについて 1.04、トルフェンピラドについて 0.86 となり、荒茶から飲料茶への調理によっていずれの残留物も分解等しなかったことが示された。

2 試行した調理の結果として得られた加工係数をそれぞれ示すと、ジノテフランについては、飲料茶 1 で 0.0095 並びに 0.0083、飲料茶 2 で 0.010 並びに 0.012 であり、トルフェンピラドについては、飲料茶 1 で 0.000087 並びに 0.0000994、飲料茶 2 で 0.00015 並びに 0.00012 であった。以上の値は、わが国における一般的な茶の淹れ方(飲料茶の調製方法)を踏まえて算出された、適正な加工係数であると考えられる。また、飲料茶の調製を一煎目と二煎目とに分けているが、それらの結果を併せた加工係数を算出することについても考察可能だと考える。

本年度研究においては、栽培時に投与する農薬を新たに選択し、昨年度研究において作成した試料とは異なる残留物を含む米・インカード試料を原料とするコメ油加工試験を行ったことに加え、新たに作成した茶インカード試料を原料とする飲料茶加工試験を実施した。このような研究の拡充により、国産農産品の輸出促進に繋がるより多くのデータを取得できたものとする。今後も引き続き輸出可能性の高い農産加工品と農薬の組合せを模索し検討を重ね、精緻な研究を遂行していく必要がある。

## 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、当該農薬と食品の組合せに 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。

以前は、農林水産省や農薬製造事業者が輸出先国に、厚生労働省が食品衛生法に基づいて設定した MRL を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農薬製造事業者による実施に対して農林水産省が資金援助をし、その結果を活用して、輸出先国に対してインポートトレランスを農薬製造事業者が申請している。これまでに、農林水産省においてインポートトレランス申請のための研修を実施するとともに、厚生労働省と農林水産省の協議を設定し、作物残留試験が 8 例あり、欧米等輸出先国にインポートトレランスを申請できる状態にある農薬については、厚

生労働省が優先的に MRL を見直すことが決定された。今後、Codex 委員会において Codex MRL(CXL)を設定したり、欧米でインポートトレランスを設定したりするためには、農林水産省だけでなく、厚生労働省も 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をしっかりと理解し、それに対応するデータ要件を決定したり、評価方法を確立する必要がある。

加えて、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、同じ作物残留試験データを活用しても異なる数値の MRL が設定されたり、暴露評価が示す安全性の程度が異なる結果となったりする可能性がある。つまり、世界標準の方法で残留物の定義を決定できることが、国内における MRL の設定のみならず、CXL とインポートトレランスの設定に不可欠である。現在、OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group の下部組織である Drafting group on Definition of Residue が、残留物の定義に関するガイダンス文書の改訂版を策定中である。そこでより科学的で適切なガイダンス文書の策定に貢献することを目的に、Drafting Group の会議に参加する。ガイダンス文書が改定された後にはそれを国内の MRL 設定のガ

イドラインにも反映するために、厚生労働省が会議に積極的に参加する必要があるため、本研究課題を分担する山田友紀子博士に加えて厚生労働省担当官もまた、2020年11月より継続して Drafting group に参加している。

2019年に厚生労働省は、MRL設定のための基本原則を改訂し、OECDの Zoning Project 報告書を参考に、海外で実施された作物残留試験であっても、わが国の GAP に整合しているか、Proportionality の原則を適用できる場合には、わが国の MRL 設定に使用できることを決定した。わが国の適正農業規範(Good Agricultural Practice:GAP)が、世界でも特殊であることから、海外で実施された作物残留試験のデータが実際に MRL 設定に使用可能であるかどうかを、本研究では JMPR に提出された作物残留試験データを活用して検証することを目的とした。

## B. 研究方法

### 1. Drafting Group on Definition of Residue への参加

Drafting Group on Definition of Residue(Drafting group)は、2021年度も、ガイダンス文書の2022年半ばの完成を目指して、1年を通じて Web 会議システム(Zoom)を活用したリモート会議を実施した。全体会議及び残留サブグループの会合はそれぞれほぼ5週間に1度の頻度で開催されており、それに参加し、適宜発言した。

また、今年度研究においては特に、ガイダンス文書の Scope の後半について修正案を作成した。また農薬として登録されており、動物用医薬品としても使用される物質(Dual use chemicals)の評価において検討すべき事項について、オーストラリアの専門家と協力して文案を作成した。

### 2. 海外で実施した作物残留試験が、国内の MRL 設定に使用可能であるかどうかの検証

昨年度、わが国において出荷量が10万トン以上(51剤)で、2000年以降に JMPR において新規剤として又は再評価の対象物質として毒性・残留評価がされているとして選別した有効成分23剤について、個々の有効成分のわが国における剤型ごとの登録情報を調査した。これにより、使用方法(葉面散布、種子処理、土壌処理)などの情報を得た。また、個々の農薬の使用対象農作物のリストを作成した。

次いで、上記で選んだ有効成分の個々について、わが国で総食品摂取量の0.01%以上の寄与があるとして選んだ61種の食品・食品群(例えば柑橘類)の作物残留試験が JMPR に提出されているかどうかを調査してリスト化した。この場合、当該作物について2000年以降にデータが提出されていない場合には、それ以前までさかのぼって調査した。さらに、作成した食品・食品群リストと登録のある使用対象農作物のリストを比較し

た。

## C. D. 結果及び考察

### CD-1. Drafting Group on Definition of Residue への参加

今年度研究期間内に行われた議論の中心は、昨年度と同様に暴露評価用(リスク評価用)の残留物の定義であった。昨年度の議論を引き継いで、現在の議論のポイントは以下の通りである。

(1) 残留物の定義に入れるかどうかを決定するための Decision tree とその説明文の策定

- ・昨年度の議論に基づいて、Decision tree を簡略化し、それについて更なる議論を行った。Decision tree についてはほぼ議論が完了したが、本文への反映は 2022 年 5 月以降となる。
- ・変異原性の評価は、全ての同定された代謝物・分解物について実施することに合意した。この点については毒性サブグループが議論を継続している。なお、変異原性に係る毒性的懸念の閾値 (Threshold of Toxicological Concern ; TTC) が極めて小さい値であるため、濃度が 0.01 mg/kg で消費量の多い食品中に存在していれば、推定経口暴露量が TTC を超えてしまうことに注意が必要である。

- ・毒性評価者に諮問して、一般毒性について評価する代謝物・分解物を決定するトリガー値について (Step 1)、食品については Total Radioactive residues (TRR) の  $\geq 10\%$  及び 0.01

mg/kg、飼料については  $\geq 10\%$  TRR 及び 0.05 mg/kg とすることに再度合意した。また、食品については  $\leq 10\%$  TRR であっても、critical GAP (cGAP) において 0.05 mg/kg 以上の代謝物を含む。代謝試験においては、代謝物を同定するために cGAP より高い濃度や高い使用量で農薬を使用していることが多い。そこで、これらのトリガー値は、代謝試験で使用した条件を cGAP に換算した後の数値であることが再確認された。

- ・暴露評価で総暴露量の 75% または 80% をカバーする。

- ・ある代謝物を残留物の定義に含めることにより、推定経口暴露量が 10% 以上増加する場合には、その代謝物を残留物の定義に含める。この考え方は、以前から JMPR で活用されていたが、OECD のガイダンス文書には、初めて明記されることとなった。

(2) Conjugates と Bound residues について

- ・2020 年度に一度議論されたが、アップデートした詳細なテキストが未完成であるために、議論は進まなかった。

(3) 暴露評価をする場合、未同定の代謝物を含めなければ、リスクを過小評価するのではないかという問題の提起

- ・不確実性をどう扱うかという問題ではあるが、暴露評価をしたとして

も、どの健康影響に基づく指標値 (Health-Based Guidance Value:HBGV) と比較すればよいのか、という問題がある。そこで、詳細な方法論を記述するのではなく、不確実性の扱いと関連して簡潔に記述することとなったが、合意に至っていない。

#### (4) それ以外の課題

① 残留評価者と毒性評価者との間の継続した連携やコミュニケーションの必要性が何度も強調された。

② 1つの化合物で農薬として登録されている以外に動物用医薬品としても承認されている場合の MRL 設定と暴露評価

・ FAO/WHO 合同食品添加物専門家会議 (The Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives:JECFA) の専門家を招いていたが、参加がなかったため、Dual use chemicals の評価において検討すべき事項について、オーストラリアの専門家と山田友紀子博士によって文案が作成された。文案には、農薬と動物用医薬品の以下のような差異などを記述した。

▶ 国によって、分類が異なること(例えばミツバチの巣箱に散布する殺虫剤は、わが国や欧州では動物用医薬品だが、米国やカナダでは農薬と分類)。

▶ 農薬の畜産物への移行は、家畜への飼料経路であり、飼料給与対象家畜は決められていない。一方、動物用医薬品の使用対象は限定的に指定されていること。

▶ 農薬のデータ要件は OECD が決めているが、動物用医薬品の場合は動物用医薬品の承認審査資料の調和に関する国際協力 (Veterinary International Conference on Harmonization:VICH) が決定している

#### ③ 立体異性体

・ 業界団体が原案を作成し、残留サブグループにおいて一度議論された。毒性サブグループではまだ議論されていない。

④ 魚、はちみつ、飲料水等における残留農薬について

・ 魚、はちみつ等については OECD の他のグループによる検討や EFSA のガイドラインを参照することとする。

・ 飲料水については、米国及びカナダが原案を作成する予定になっている。

#### ⑤ Scope の文案

ガイダンス文書のカバーする範囲を明確にするべきことを主張し、Scope の後半の文案を作成して提供した。提供文案は、現在のガイダンス文書に導入されている。

#### ⑥ スケジュール

・ 2021 年秋に Residue Chemistry Expert Group に Peer review を依頼する予定であった。しかし、コロナ禍で予定されていた対面の会議が開催できないため、2022 年末に Peer review を依頼する予定となっている。また、原案策定の完了を待たずに国内の関係機関の意見を聞き始めるこ

とが提案されている。

## CD-2. 海外で実施した作物残留試験のデータが、国内の MRL 設定に使用可能であるかどうかの検証

### CD-2-1. 選別した 23 の有効成分を含む製剤や使用基準に関する調査

昨年度研究により、わが国における出荷量及び JMPR における毒性・残留評価の状況を考慮し選別した有効成分 23 剤 について調査した結果を以下に示す。

#### (1)各有効成分の登録製剤数等

・選別した 23 剤には、強い急性毒性のために、先進国で登録が抹消されたり、使用が制限されたりしている MEP(フェニトロチオン)、ダイアジノン、DMTP(メチダチオン)の有機リン系農薬が含まれていることに注意が必要である。これら有効成分については、EU に対してインポートトレランスを申請しても MRL が設定される可能性はなく、輸出農産物となる作物の栽培における使用は避けるべきである。

・わが国においては、農薬の製剤がテラーメードで製造されていることが多く、登録されている製剤数が多いことが証明された。

・有効成分 23 剤中、単一製剤と混合製剤の登録総数が 10 を超える有効成分数は 17 であった。登録製剤数はかなり頻繁に変化するが、最新の調査を行った 2022 年 1 月の時点で最も総登録製剤数が多いのはグリホサートであり 119 製剤、次いでジノテフ

ランが 93 製剤、MEP が 70 製剤であった。上記以外で、総登録製剤数が 50 を超えるものは、多い順から TPN(クロロタロニル)と DBN(ジクロベニル)であった。20 を超える(50 未満)ものは、多い順からチオファネートメチル、マンゼブ、ベンタゾン、カルタップ、チウラム、ダイアジノンであった。このうちチオファネートメチルは、デオキシニバレノール(DON)やニバレノール(NIV)などのカビ毒を産生する *Fusarium* による麦の赤カビ病の予防に有効とされている。

・古くに登録された有効成分の場合、混合剤が多い。登録製剤数としても、混合剤の方が多い。登録製剤数が 10 以上ある有効成分のうち、複数の有効成分を含む混合剤数に比べて単一有効成分を含む製剤数が少なかった有効成分は以下の通りであった。括弧内の数字は、単一剤数+混合剤数を表す。

- DBN (7+43)
- TPN (18+34)
- カルタップ (8+22)
- キャプタン (3+13)
- ジノテフラン (36+57)
- チウラム (8+21)
- チオファネートメチル (14+29)
- トリフルラリン (3+11)
- ベノミル (4+8)
- ペンディメタリン (7+12)
- マンゼブ (12+23)

・剤型としては、葉面散布が主要な使用方法である乳剤、水溶剤、水和剤、

液剤などが多かった。特に混合剤では圧倒的に水和剤が多かった。また主に土壌施用に使う粒剤も数が多かった。

・製剤数が多い場合、同一の使用方法(葉面散布、土壌散布等)であっても、同じ作物に対する使用基準がいくつもある。例えば葉面散布において、ある製剤では使用濃度が高いが休薬期間が長いのに対して、別の製剤では使用濃度が低いが休薬期間が短く、実際の作物残留試験データと比べない限り、cGAPが何か(つまり、残留濃度が最も高くなる使用方法)を決定することは不可能である。これは過去に JMPR にわが国で実施した作物残留試験データが日本語ラベルの英訳とともに提出された場合にも指摘されてきたことである。わが国で MRL を設定する場合、関連ラベルの全てが提出されるわけではないので、本来の cGAP を見過ごしている可能性がある。今後、このような有効成分の MRL をわが国で設定する場合には、cGAP の提案を申請者(農薬製造事業者)に要求してはどうかと考える。もし提案された使用基準が真の cGAP ではなく、農薬残留物の濃度が提案を踏まえて設定された MRL の値を超過したとしても、それは cGAP を提案した農薬製造事業者の責任であることを明確にしなければ、国際整合する MRL 設定法を使用することはできないだろうと考える。

・昨年度研究において、出荷量の多い 5 種の有効成分のわが国における

登録使用基準を調べ、それと整合する JMPR に提出された作物残留試験における使用条件との比較を計画した。しかし、上記の理由により cGAP を決定するのが困難であった。特に登録製剤数の極めて多い有効成分については 1 つの作物について異なる使用基準があるため、極めて調査が困難であることがグリホサートを対象とした試行により判明したことから、この方法での調査を断念することとした。その代わりに、JMPR に提出された作物残留試験データのうち、わが国に登録のある作物への使用条件をリストとし、それに整合する使用条件がわが国の登録にあるかどうかを調査するように方針を転向することとした。

#### CD-2-2. 各有効成分に登録された作物と JMPR に提出された作物残留試験の対象作物との比較

選別した 23 の有効成分に登録されている作物と JMPR に提出された作物残留試験の対象作物とを比較した結果を以下に示す。

・わが国における消費量が、総消費量の 0.01%を超える 61 食品のうち、JMPR に作物残留試験データが提出されたことがない作物・食品は以下の通りであった。

- うめ
- にがり
- ごぼう
- さといも
- れんこん

○たけのこ

- ・わが国で消費量が、総消費量の0.01%を超える61食品のうち、選択された有効成分について JMPR に作物残留試験が提出されていない作物・食品は以下の通りであった。

- かき
- きょうな
- こまつな
- しゅんぎく
- かぶ類
- だいこん類
- さつまいも
- やまいも類
- しょうが

本年度研究において実施した調査の結果を踏まえ、今後の研究ではこれらの作物は調査対象外とすることとした。

- ・日本政府が重要な輸出産品として、いる茶については、作物残留試験の数が少なく、データ提出国はわが国とインドくらいである。しかし、過去にわが国では2例の作物残留試験のデータに基づき MRL を設定しているため、JMPR に提出された作物残留試験が活用できればより強い科学的根拠に基づき MRL を設定できる。

### CD-2-3. 今後の方針

- ・以下の作物について、JMPR に提出された作物残留試験について、8例を超える試験で使用されている試験条件のリスト化を進める。そのうち、わが国における生産量が特に多い作物

については優先度1とする。それ以外は優先度2とする。

食品	優先度
かんきつ類	1
りんご	1
なし	1
もも・ネクタリン	2
ぶどう	2
いちご	2
キウイ	2
バナナ	2
パイナップル	2
たまねぎ	1
ねぎ類(リーキを含む)	1
キャベツ	1
はくさい	1
めキャベツ	2
ブロッコリー	2
かぼちゃ類	2
きゅうり	1
ガーキン類	(きゅうりに含む)
サマースカッシュ	2
すいか	2
メロン	2
オクラ	2
トマト	2
なす	1
ピーマン	2
チンゲンサイ	2
ほうれんそう	1

食品	優先度
レタス	1
いんげん類	2
枝豆	(だいにず 含む)
えんどう	2
ササゲ類	2
だいにず	1
ラディッシュ	2
にんじん	1
じゃがいも	1
アスパラガス	2
いね	1
おおむぎ	2

食品	優先度
こむぎ	1
とうもろこし	2
さとうきび	2

・優先度 1 の作物については、JMPR に提出された作物残留試験の条件が、わが国の登録使用基準(単一剤に限ることとする)に整合しているかどうかを検討し、整合している場合または Proportionality の原則を適用できる場合には、それらのデータを用いて MRL 案、STMR 案、ARfD がある場合には HR 案を提示する。

#### E.健康危険情報(研究班全体を通じて)

なし

#### F.研究発表(研究班全体を通じて)

##### 1.論文発表

渡邊敬浩, 永山敏廣, 鳥海栄輔, 中村歩, 渡邊文子, 伊佐川聡, 加藤拓, 松田りえ子, 畝山智香子: 葉菜類のインカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較, 第 44 回残留農薬分析研究会プロシーディング

##### 2.学会発表

渡邊敬浩, 永山敏廣, 鳥海栄輔, 中村歩, 渡邊文子, 伊佐川聡, 加藤拓, 松田りえ子, 畝山智香子: 葉菜類のインカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較, 第 44 回残留農薬分析研究会, 2021, 11.17

#### 3. 特記事項

・ Zoom meetings of the Drafting Group on Definition of Residue(平均 5 週間で 1 回。1 回当たり 1.5 時間)に参加した。

・ Zoom meetings of the Drafting Group on Definition of Residue – Residue Subgroup (平均 5 週間で 1 回。上記の 1 週間前に実施。1 回当たり 1.5 – 2 時間)に参加した。

・ Draft Revised OECD Guidance Document on Residue Definition の Scope の後半及び Dual uses に関する文案作成(既に原案収載済み)

#### G.知的財産権の出願・登録状況(研究班全体を通じて)

なし

令和3年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究

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。本年度はスルホキサフロルとブプロフェジンに暴露された稲とトルフェンピラドとジノテフランに暴露された茶のインカード試料を OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509 への準拠を考慮し作成した。稲と茶ともに農薬処理区と対照区である無処理区を同一圃場内に設置し、各農薬成分に定められた使用時期の収穫前日ならびに使用間隔が最小となるように、農薬を散布し、収穫後に試料調製を行った。

公示試験法を基礎とする方法により分析した結果、玄米試料におけるスルホキサフロルならびにブプロフェジンの濃度はそれぞれ  $0.396\sim 0.422\text{ mg kg}^{-1}$ 、 $0.201\sim 0.217\text{ mg kg}^{-1}$  の範囲となった。また、茶試料におけるジノテフランならびにトルフェンピラドの濃度はそれぞれ  $20.8\sim 22.6\text{ mg kg}^{-1}$ 、 $15.3\sim 16.3\text{ mg kg}^{-1}$  の範囲となった。以上の結果から、加工による残留物への影響の観察、また分析法の妥当性確認に必要な濃度で農薬残留物を含むインカード試料が作成されたと考えられる。

研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

山田友紀子

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部

渡邊敬浩

国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 植物防疫研究部門

佐藤安志

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（以下、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、登録済み農薬についてインカード試料の作成を検討し、残留物を評価する。具体的には、作物の栽培方法や当該作物に適用のある農薬の使用時期、使用方法等を考慮して使用する農薬を特定し、実際の栽培を反映する方法で、登録された使用基準に従って当該作物に使用し、3年間で、複数の組み合わせについて、分析及び加工試験に用いるためのインカード試料を作成する。

1年目は、稲体を構成する玄米・粳穀・稲わらに含まれる Etofenprox 並びに Dinotefuran の残留物について検討した。2年目にあたる本年は、1年目と同様に稲を対象にして、玄米に含まれる Sulfoxaflol 並びに Buprofezin 残留物について検討した。加えて、本年度は茶を対象にして荒茶に含まれる Tolfenpyrad と Dinotefuran 残留物について検討した。

## B. 研究方法

### 1) 使用する農薬の決定

稲と茶に適用できることが登録されている農薬のうちから、①使用濃度が高く、かつ収穫直前に使用可能であることから、収穫した米粒中の有効成分の残留濃度が定量下限値より高くなると考えられること、② JMPR に作物残留試験が提出されており、収穫物の残留濃度が高いことが示されていること、③浸透移行性の低いものが望ましいこと、④分析の評価のために、水・オクタノール分配係数が高いものと低いもの、⑤分析対象物質として、標準試薬が入手可能であること、⑥使いやすく、残留濃度がより均一になる剤型が存在すること、⑦複数選ぶ場合には同じ休薬期間であり、混合剤が市販されていること、⑧分析のための研究予算、などを総合的に考慮して選択した。

## 2) インカード試料の作成方法

### 2)-1 稲（玄米）

本年度も、1年目と同様に、我が国の代表的穀物である稲（品種：コシヒカリ）のインカード試料を作成した。本研究では、MRL の設定に用いる、ならびに、次段階の加工試験に作成したインカード試料を供試するために、実際の栽培に即した条件下におけるインカード試料の作成が求められることから、圃場スケールでのインカード試料の作成を行った。OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509（以下、OECD ガイドライン）において、圃場スケールでのインカード試料は、通常の使用方法を反映した方法で試験物質を使用でき、

代表性のある試料をバイアスなく採取できる規模の圃場にて作成することを求めている。そこで、稲栽培用の試験圃場として1年目と同じ約17aの水田を使用した。また、各処理区は、1年目と同じくOECDガイドラインに準拠(農薬処理区と無処理区は同様または同一の栽培条件下におく)するために、同一の試験圃場内に設置し、無処理区への農薬成分による汚染が起らないように各処理区間に十分な規模の緩衝地帯を設けた(図1)。

種籾は令和3年3月22日に播種し、同年4月22日に苗を定植した。播種時に除草剤としてカフェンストロール・シクロスルファミロン・ダイムロン・ベンゾビシクロン粒剤(商品名サスケ-ラジカルジャンボ;OAT アグリオ株式会社)と殺虫剤としてイミダクロプリド粒剤(商品名アドマイヤー-CR箱粒剤;クミアイ化学工業株式会社)を育苗箱処理した。

定植した苗の株間は30cm、畝間は24cmとし、栽植密度は13.9本/m<sup>2</sup>とした。各処理区の面積は200m<sup>2</sup>とし、うち外周50m<sup>2</sup>を番外区とし、残りを試験区とした。

分析及び加工試験のためのインカード試料の作成に使用する農薬成分は、スルホキサフロル(商品名エクシードフロアブル;成分濃度Sulfoxaflo<sup>r</sup> 20%;日産化学株式会社)とブプロフェジン(商品名アプロード水和剤;成分濃度Buprofezin 25%;日本農薬株式会社)とした。スルホキサフロル剤は、2000倍希釈で、4回の散布を7日間隔で行った。ブプロフェジン剤は

1000倍希釈で、3回散布を7日間隔で行った。希釈倍率は商品ラベルに記載されている最大の使用方法に則り決定した。

各剤はラベルに記載されている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、収穫28日前(令和3年7月25日)、収穫21日前(令和3年8月1日)、収穫14日前(令和3年8月8日)、収穫7日前(令和3年8月15日)に散布した。すなわち、スルホキサフロルは休薬期間を7日で計4回、ブプロフェジンは休薬期間を7日で計3回の農薬散布を行った。スルホキサフロルとブプロフェジンの使用回数は育苗箱処理も含めると、それぞれ最大3回と4回であるが、本研究では定植後の最大使用回数分の散布を行った。

収穫(令和3年8月22日)は、農薬成分のコンタミを避けるために無処理区から行い、乗用コンバインを用いて、刈り取りと脱穀を行った。脱穀後の籾は、ガラス温室にて風乾処理し、水分16%に調整した。水分調整した籾は、籾摺り後に玄米として直ちに-20℃にて保存した。

## 2)-2 茶(荒茶)

荒茶も、稲と同様に、次段階の加工試験に作成したインカード試料を供試するために、実際の栽培に即した条件下におけるインカード試料の作成が求められることから、圃場スケールでのインカード試料の作成を行った。試験圃場は、品種「やぶきた」を栽培している約10aの茶畑を使用し

た。稲と同様に、農薬処理区と無処理区は、同様または同一の栽培条件下におくために、同一の試験圃場内に設置し、無処理区への農薬成分による汚染が起こらないように各処理区間に十分な規模の緩衝地帯を設けた（図 2）。

本試験開始前の使用農薬履歴を表 1 に示した。

茶木は畝幅 1.8 m で定植されており、高さは 0.65 m<sup>2</sup>、栽植密度は約 1.8 本 m<sup>-2</sup>であった。各処理区の面積は 15 m<sup>2</sup>とした。被覆資材（ダイオラッセル黒）は、農薬散布後に薬液が乾燥したことを確認した後に設置した。

本試験で散布した農薬成分は、ジノテフラン（商品名アルバリン顆粒水溶剤；成分濃度 Dinotefuran 20%；アグロカネショウ株式会社）、クロルフェナピル（商品名コテツフロアブル；成分濃度 Chlorfenapyr 10%；日本曹達株式会社）及びトルフェンピラド（商品名ハチハチ乳剤；成分濃度 Tolfenpyrad 15%；日本農薬株式会社）とした。ジノテフラン剤とクロルフェナピル剤は、2000 倍希釈で、1 回の散布を摘採 7 日前（令和 3 年 6 月 22 日）に行った。トルフェンピラド剤は、1000 倍希釈で、1 回の散布を摘採 14 日前（令和 3 年 6 月 15 日）に行った。ジノテフラン剤とクロルフェナピル剤の最大使用回数は 2 回であるが、本試験では最小使用間隔（7 日間）で 1 回の散布とした。トルフェンピラド剤は、最大使用回数（1 回）と最小使用間隔（14 日間）で散布を行った。

収穫（令和 3 年 6 月 29 日）は、4～5 葉期（出開）に、農薬成分のコンタミを避けるために無処理区から行った。試験区の両端約 50cm を除き、乗用型摘採機を用いて試験区全体から摘採した。ブローアにて水滴（朝露）を飛ばし、乾燥したことを確認後、生葉の摘採を行った。その後、直ちに荒茶への調整作業を、無処理区から順に行った。すなわち、各試験区の生葉 約 250 g ずつをそれぞれ清浄なナイロン網袋に詰め、蒸熱処理（約 90 sec；104°C；0.01 MPa）を行った。蒸熱処理後の蒸葉は、網袋に入れたまま、清浄な紙を敷いた浅いコンテナに並べて約 150 min の風乾処理（30 min で 4 回切り返し）を行った。各試験区の試料は包装後にフレスコに入れ、それぞれ窒素封入して密閉し、-40°Cにて保存した。

### 3) インカード試料の残留農薬分析方法

#### 3)-1 稲（玄米）

約 1 kg の玄米を超遠心粉砕機 ZM-200（Retsch 製）の 0.5 mm メッシュを用い粉砕した。粉砕調製した分析用試料は、公示分析法を基礎として構築した基本分析法により分析した。基本分析法の詳細は、当研究班渡邊分担課題報告書に記載されているため参照されたい。本報告書では、測定溶液の調製部分についてのみ、以下に示す。

#### 玄米試料を対象とする基本分析法

本研究では、玄米試料に含まれるスルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とする基本分析法として、公示一斉分析法及

び個別分析法(スルホキサフロル/農産物)が採用している抽出溶媒を変更せず、LC-MS/MSによる測定を前提として、以下の分析法を構築し使用した。

試料 10.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し測定した。

### 3)-2 茶 (荒茶)

約 100~150 g の荒茶を小型粉砕機を用いて粉砕した。粉砕調製した分析用試料は、公示分析法を基礎として構築した基本分析法により分析した。基本分析法の詳細は、当研究班渡邊分担課題報告書に記載されているため参照されたい。本報告書では、測定溶液の調製部分についてのみ、以下に示す。

#### 茶試料を対象とする基本分析法

本研究では、茶試料に含まれるジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする基本分析法として、公示一斉分析法及び個別分析法(ジノテフラン/農産物)が採用している抽出溶媒を変更せず、LC-MS/MSによる測定を前提として、以下の分析法を構築し使用した。

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静

置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした。

## C. D. 結果及び考察

### 1) インカード試料の作成

#### 1)-1 稲 (玄米)

稲の無処理区および農薬処理区におけるイネの生育データを表 2 に示した。草丈は無処理区 122.4(±1.7) cm と農薬処理区 125.2(±2.3) cm であり、茎数は無処理区 30.2(±5.0) 本と農薬処理区 30.8(±2.9) 本であった。草丈および茎数に、各処理間で有意な差は認められなかった。作物の大きさ(草丈など)と重量は、散布した農薬成分の付着量に大きく影響すると考えられる。草丈は作物の葉面積と高い正の相関を示す。そのため、作物の大きさに比例して、作物に付着する農薬成分量が増加することが予想される。本研究では葉身、稈+葉鞘および穂の各部位重量にも有意な差は認められなかった。したがって、本年度も昨年度と同じく、試験区間の差が少なく、作物体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。

収量構成要素とは作物の収量を規定する形質要素を指す。イネの収量構成要素は、穂数(本/株)、一穂粒数(粒/穂)、登熟歩

合および千粒重 (g) であり、ここでの登熟歩合は全籾数に対する登熟した籾数の割った値である。玄米収量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) は、これら収量構成要素をすべて乗じた値であり、以下の式で表される。

$$\text{単位面積あたりの玄米収量 (g/m}^2\text{)} = \text{穂数 (本/株)} \times \text{一穂籾数 (粒/穂)} \times \text{登熟歩合} \times \text{千粒重 (g)}$$

玄米収量は、無処理区  $554.5(\pm 67.5) \text{ g m}^{-2}$  と農薬処理区  $657.9(\pm 48.7) \text{ g m}^{-2}$  であり、平均値には大きな差があるように見られるが、各処理間で有意な差は認められなかった。また、収量構成要素である穂数、一穂籾数、登熟歩合および千粒重においても各処理間で有意な差が認められなかったことから、本研究では均質なインカード試料が作成でき、暴露試験による農薬成分残留に対する各処理間における稲体の大きさや重量に起因する影響は無いと考えられる。

### 1)-2 茶 (荒茶)

茶の場合、機械による収穫には生葉以外の枝なども混入されるため、荒茶に調整する際に、摘採した生茶から荒茶調整用に均一に採取する必要がある。蒸熟工程前の茶葉重量と蒸熟後に乾燥処理した後の茶葉重量の結果を表 3 に示した。

無処理区の荒茶量は  $80.1 \text{ g m}^2$  であり、ジノテフラン区では  $77.0 \text{ g m}^2$ 、クロルフェナピル区では  $81.3 \text{ g m}^2$ 、トルフェンピラド区では  $76.3 \text{ g m}^2$  であり、各試験区か

ら調整された荒茶量に差はないと考えられ、均質なインカード試料が作成できたと考えられる。

### 2) インカード試料の残留農薬分析結果

稲と茶の各農薬成分の残留濃度を表 4 から表 7 に示した。

各農薬分析に供した玄米試料は、コンバインによる収穫後に、乾燥調整し、合一した後に再分取した試料であるため、前述の生育調査の結果とは対応していない。基本分析法を用いて得られた玄米試料におけるスルホキサフロル濃度は  $0.396\sim 0.422 \text{ mg kg}^{-1}$ 、一方のブプロフェジン濃度は、 $0.201\sim 0.217 \text{ mg kg}^{-1}$  の範囲を示した。

基本分析法を用いて得られた荒茶試料におけるジノテフラン濃度は  $20.8\sim 22.6 \text{ mg kg}^{-1}$ 、一方のトルフェンピラド濃度は  $15.3\sim 16.3 \text{ mg kg}^{-1}$  の範囲を示した。

以上の結果から、加工による残留物への影響の観察、また分析法の妥当性確認に必要な濃度で農薬残留物を含むインカード試料が作成されたと考えられる。

### 3) 小括

農薬処理区のインカード試料の生育量が無処理区 (対照区) と同等することが出来れば、スルホキサフロル (Sulfoxaflor 20%) とブプロフェジン (Buprofezin 25%) を散布した稲 (玄米) のインカード試料が作成できることが明らかとなった。また、茶 (荒茶) の場合、ジノテフラン (Dinotefuran 20%) とトルフェンピラド

(Tolfenpyrad 15%) を。それぞれ単独で  
せ用した場合、各農薬成分が残留したイ  
ンカード試料が作成できることが明らか  
となった。

#### E. 研究発表

1. 論文発表  
なし
2. 学会発表  
なし

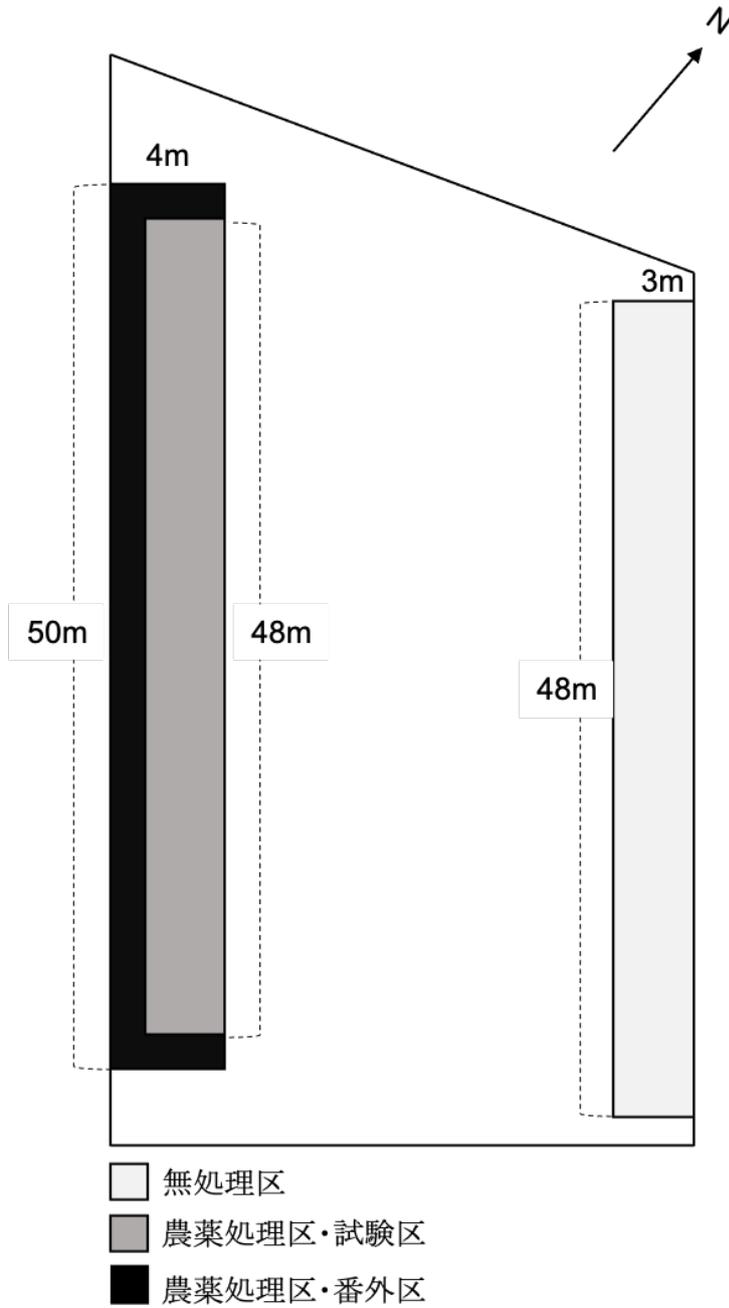
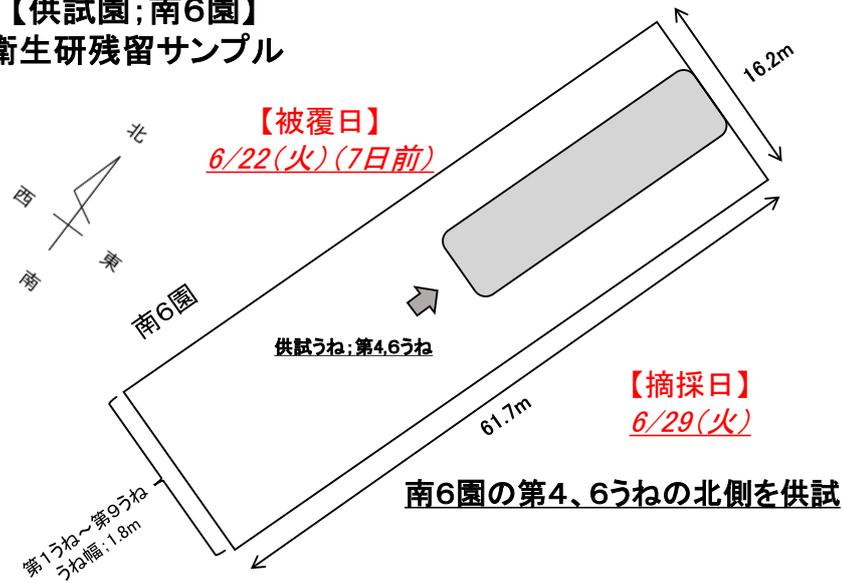
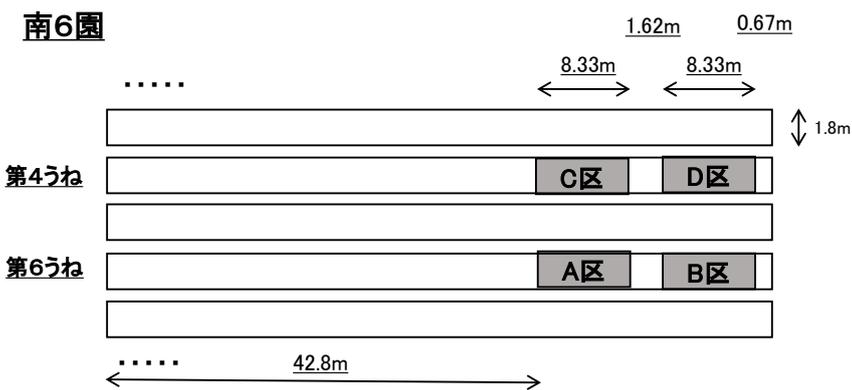


図1 試験圃場概況

**【供試園;南6園】  
衛生研残留サンプル**



各区; 15.0m<sup>2</sup>(1.8m × 8.33m)/区 約27株/区



**【散布日】**

6/15(火)(14日前); ハチハチ乳剤(C区)

6/22(火)(7日前); コテツフロアブル(B区)、アルバリン顆粒水溶剤(A区)

**【摘採順序】**

①D区(無散布)→②C区(ハチハチ)→③B区(コテツ)→④A区(アルバリン)

図 2 試験圃場概況

表1 茶栽培圃場における農薬使用履歴（直近1年分）

作物名	農薬名・商品名 (有効成分・濃度)	希釈倍率
茶	ガンバ水和剤 (ジアフェンチウロン・50.0%)	1000 倍
茶	ファルコンフロアブル (メトキシフェノジド・20.0%)	4000 倍
茶	アクタラ顆粒水和剤 (チアメトキサム・10.0%)	2000 倍
茶	オンリーワンフロアブル (テブコナゾール・20.0%)	2000 倍
茶	フェニックスフロアブル (フルベンジアミド・18.0%)	2000 倍
茶	アプロードエースフロアブル (ブプロフェジン・20.0%、フェンピロキシメート・ 4.0%)	1000 倍
茶	トレファノサイド乳剤 (トルフルラリン・44.5%)	200 倍
茶	サンダーボルト 007 (グリホサートイソプロピルアミン・30.0%、 ピラフルフェンエチル・0.16%)	200 倍
茶	インダーフロアブル (フェンブコナゾール・22.0%)	5000 倍
茶	ウララ DF (フロニカミド・10.0%)	1000 倍
茶	ディアナ SC (スピネトラム・11.7%)	5000 倍
茶	アフーム乳剤 (エマメクチン安息香酸塩・1.0%)	1000 倍
茶	テッパン液剤 (シクラニリプロール・4.5%)	1000 倍
茶	銅シン水和剤 (塩基性塩化銅・75.6% (銅・45.0%)、 カスガマイシン・5.0%)	1000 倍
茶	コテツフロアブル (クロルフェナピル・10.0%)	2000 倍
茶	サンフーロン (グリホサートイソプロピルアミン塩・41.0%)	100 倍
茶	バスタ液剤 (グルホシネート・18.5%)	100 倍
茶	トレファノサイド (トリフルラリン・44.5%)	200 倍

表2 無処理区および農薬処理区におけるイネの生育データ

無処理区	草丈 cm	茎数 本/株	穂数 本/株	葉身 g	稈+葉鞘 g	穂 g	籾数 個/株	整粒 個/株	千粒重 g	一穂籾数 個/穂	登熟歩合 %	玄米収量 g/m <sup>2</sup>
1	123	28	29	23.1	50.9	72.1	3031	1744	24.7	104.5	57.5	646.9
2	121	29	26	26.1	53.0	64.0					-	
3	120	40	33	25.9	54.4	61.3					-	
4	123	26	17	26.1	55.7	49.1	2748	1437	24.5	83.3	52.3	528.9
5	125	28	28	21.8	43.6	57.5	2389	1318	24.7	85.3	55.2	487.7
標準偏差	1.7	5.0	5.3	1.8	4.3	7.6	263	179	0.1	9.6	2.1	67.5
平均	122.4	30.2	26.6	24.6	51.5	60.8	2723	1500	24.6	91.0	55.0	554.5
CV	0.01	0.17	0.20	0.07	0.08	0.12	0.10	0.12	0.00	0.11	0.04	0.12

農薬処理区	草丈 cm	茎数 本/株	穂数 本/株	葉身 g	稈+葉鞘 g	穂 g	籾数 個/株	整粒 個/株	千粒重 g	一穂籾数 個/穂	登熟歩合 %	玄米収量 g/m <sup>2</sup>
1	122	32	29	27.5	53.9	60.6	-	-	-	-	-	-
2	129	28	25	28.6	54.6	57.0	2538	1655	23.7	87.5	65.2	589.3
3	124	36	36	27.0	58.3	75.7	3255	1972	23.6	90.4	60.6	697.8
4	125	29	24	28.5	55.8	59.3	2928	1934	23.7	104.6	66.1	686.6
5	126	29	28	29.0	60.7	72.3	-	-	-	-	-	-
標準偏差	2.3	2.9	4.2	0.7	2.5	7.5	293	141	0.1	7.5	2.4	48.7
平均	125.2	30.8	28.4	28.1	56.7	65.0	2907	1854	23.7	94.2	64.0	657.9
CV	0.02	0.09	0.15	0.03	0.04	0.12	0.10	0.08	0.00	0.08	0.04	0.07

表3 無処理区および各農薬処理区における荒茶の調整量

	蒸熱前茶葉重量 kg	乾燥後茶葉重量 g	荒茶調整量 g/m <sup>2</sup>	水分率 %
無処理区	5.2	1201	80.1	76.9
ジノテフラン区	5.0	1155	77.0	76.9
クロルフェナビル区	5.1	1220	81.3	76.1
トルフェンピラド区	5.2	1145	76.3	78.0
標準偏差	0.1	31.2	2.1	0.7
平均	5.1	1180.3	78.7	77.0
CV	0.02	0.03	0.03	0.01

表-4 玄米試料におけるスルホキサフロルの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	0.4015
②	0.4221
③	0.3970
④	0.4002
⑤	0.3992
⑥	0.3958
平均	0.4026
CV(%)	2.42

表-5 玄米試料におけるブプロフェジンの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	0.2007
②	0.2171
③	0.2113
④	0.2162
⑤	0.2092
⑥	0.2063
平均	0.2101
CV(%)	2.94

表-6 荒茶試料におけるジノテフランの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	22.5
②	20.8
③	21.9
④	21.8
⑤	22.4
⑥	22.6
平均	22.0
CV(%)	3.1

表-7 荒茶試料におけるトルフェンピラドの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	15.5
②	16.3
③	15.5
④	15.3
⑤	15.5
⑥	15.4
平均	15.6
CV(%)	2.3

令和3年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究

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

農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出促進のためには、食品安全行政の国際整合を進め、その結果に基づき取り組むことが基本となる。農薬残留物の規制に関しては、国際整合した考え方や方法論に基づき、輸出先国により設定された最大残留基準値(MRL)への適合を確実にすることや、MRL が設定されていない場合には設定申請(インポートトレランス申請)することが具体的な方策となる。規制の目的で使用可能な簡易で迅速な分析法を輸出先国に提示することも、農産品等の輸出促進のために必要な取組の1つである。しかし、わが国においてそのような分析法の開発や検証は十分でなく、また国内導入も進んでいない。そのため、農産品等輸出促進の障壁となり、また国内における検査効率向上の妨げ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、公的に示された従来の分析法との比較を行いながら、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 法の厳密な性能評価を試みた。本年度研究においては、スルホキサフロル並びにブプロフェジンの残留物を含む玄米・インカード試料、及びジノテフラン並びにトルフェンピラドを含む茶・インカード試料の作成に成功し、これら試料を適正な実験計画に従い分析することで QuEChERS 法の性能を評価しその妥当性を確認する一方で、性能差に留意することの重要性を指摘した。

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

中村歩 渡邊文子 河野洋一

伊佐川聡

国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 植物防疫研究部門

佐藤安志

東京農業大学応用生物科学部

加藤 拓

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

現在のわが国政府の方針として、農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出促進が示されている。食品安全行政の国際整合を進めることは、この政府方針に沿った取組の基礎を構築することに等しく、極めて重要である。例えば、輸出先国に設定された最大残留基準値(MRL)に対して、輸出農産品等における農薬残留物濃度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、輸出先国が要求するデータを科学的根拠として示し MRL 設定を申請(インポートトレランス申請)することが、国際整合した食品安全行政に基づく輸出促進のための取組の具体例となる。国際標準の MRL 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、そのような分析法が十分に検証されておらず、また国内導入も進んでいない。そのため、農産品等輸出促進の障壁となり、また国内における検査効率向上の妨げとなる可能性があり、解決すべき課題である。

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。

QuEChERS 法は、簡易で迅速な分析法の総称であり多様性を有する。そのため本研究では、QuEChERS 法と呼称される分析法のうち代表的な方法である EU 法(EN 15662)に基づき、玄米と茶に適用可能な分析法を構築した。構築した QuEChERS 法と公的に示されている従来の分析法の両方を用いて、使用基準に従い農薬を投与した結果としての残留物を含む玄米と茶のインカード試料を計画的に分析し、得られた分析値を比較することで、QuEChERS 法の性能を厳密に評価することを目的とした。

## 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

- ・スルホキサフロル標準品:純度 99.9%(林純薬工業製)
- ・ブプロフェジン標準品:純度 99.4%(富士フィルム和光純薬製)
- ・ジノテフラン標準品:純度 99.8%(富士フィルム和光純薬製)
- ・トルフェンピラド標準品:純度 99.7%

(林純薬工業製)

#### B-1-1-2. 試薬

- ・アセトン、アセトニトリル：残留農薬試験用(関東化学製)
- ・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、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

- ・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

##### 標準原液の調製

- ・スルホキサフロル標準原液：スルホキサフロル標準品 10 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、超音波を照射して溶解した後に定容し、これをスルホキサフロル標準原液(200 mg/L)とした。
- ・ブプロフェジン標準原液：ブプロフェジン標準品 25 mg を精密に量り、上記と同

様に調製し、ブプロフェジン標準原液(500 mg/L)とした。

- ・ジノテフラン標準原液：ジノテフラン標準品 25 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、ジノテフラン標準原液(500 mg/L)とした。

- ・トルフェンピラド標準原液：トルフェンピラド標準品 25 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、トルフェンピラド標準原液(500 mg/L)とした。

##### 添加用混合標準溶液の調製

- ・スルホキサフロル及びブプロフェジン添加用混合標準溶液(2.5 mg/L 及び 1 mg/L)：スルホキサフロル標準原液(200 mg/L)2.5 mL 及びブプロフェジン標準原液(500 mg/L)1.0 mL を 20 mL 容全量フラスコに採り、アセトニトリルを加えて定容し、希釈用標準溶液(25 mg/L)を調製した。次いで、希釈用標準溶液 2.0 mL を 20 mL 容全量フラスコに、または希釈用標準溶液 1.0 mL を 25 mL 容全量フラスコにそれぞれ採り、アセトニトリルを加えて定容した。
- ・ジノテフラン及びトルフェンピラド添加用混合標準溶液(10 mg/L 及び 5 mg/L)：ジノテフラン標準原液(500 mg/L)及びトルフェンピラド標準原液(500 mg/L)のそれぞれ 1 mL を 20 mL 容全量フラスコに採り、アセトニトリルを加えて定容し、希釈用混合標準溶液(25 mg/L)を調製した。次いで、希釈用標準溶液 4.0 mL を 10 mL 容全量フラスコに、または希釈用標準溶液 4.0 mL を 20 mL 容全量フラスコにそれぞれ採り、アセトニトリルを加えて定容した。

## 検量線用混合標準溶液の調製

スルホキサフロル及びブプロフェジンの場合には表 1 に、ジノテフラン及びトルフェンピラドの場合には表 2 に従って希釈し、測定用混合標準溶液を調製した。試料から検出された濃度に応じて選択した一部の測定用混合標準溶液(5 点以上)を検量線用混合標準溶液とした。

### B-1-2. 装置

- ・超遠心粉砕機：ZM-200

[Retsch 製]

- ・小型粉砕機：ABSOLUTE3

[Vitamix 製]

- ・ホモジナイザー：T25 digital ULTRA-TURRAX

[IKA 製]

- ・エルビスシェーカー

[スギヤマゲン製]

- ・多本架冷却遠心機：H-80Rα

[コクサン製]

- ・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；LCMS-8050

[島津製作所製]

解析ソフト：LabSolutions LCMS (ver. 5.96)

[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. 試料の調製

#### B-1-3-1. 分析用試料(インカード試料及びコントロール試料)の調製

##### 玄米試料の調製

稲の栽培時に使用基準に従い農薬を投与し調製した玄米をインカード試料、農薬を投与せず調製した玄米をコントロール試料とした。約 1 kg のインカード試料、及びコントロール試料を 0.5 mm メッシュを装備した超遠心粉砕機を用いて粉砕することにより、分析用試料を調製した。調製した分析用試料は、-20°C の条件で冷凍保存した。

##### 茶試料の調製

チャノキの栽培時に使用基準に従い農薬を投与し調製した荒茶をインカード試料、農薬を投与せず調製した荒茶をコントロール試料とした。小型粉砕機を用いて約 100 g のインカード試料及び約 150 g のコントロール試料を粉砕し分析用試料を調製した。調製した分析用試料は、-20°C の条件で冷凍保存した。

#### B-1-3-2. 管理用試料の調製

適正な分析操作が行われたことを確認するとともに、確認がされた場合には分析法の妥当性確認の根拠とすることを目的に、管理用試料を調製しインカード試料とともに併行分析した。また、凍結保存するインカード試料中での残留物の安定性を確認するための管理用試料を調製し、一定の期間保存後に分析した。各管理用試料の調製方法は以下の通りである。

### 玄米管理用試料の調製

B-1-3-1.に示した方法に従い調製した玄米コントロール試料を、基本分析法の場合には 10.0 g、QuEChERS 法の場合には 5.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 0.1 mg/kg になるようにスルホキサフロル及びブプロフェジン標準品を添加することで管理用試料を調製した。具体的には、基本分析法の場合には添加用混合標準溶液(1 mg/L)1 mL、QuEChERS 法の場合には添加用混合標準溶液(2.5 mg/L)200 µL を、それぞれ量り取った玄米コントロール試料に添加した。調製した管理用試料をインカード試料との併行分析、及び凍結保存安定性の確認に使用した。

### 茶管理用試料の調製

B-1-3-1.に示した方法に従い調製した茶コントロール試料を、基本分析法の場合には 5.0 g、QuEChERS 法の場合には 5.0 g あるいは 2.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 1 mg/kg になるようにジノテフラン及びトルフェンピラド標準品を添加し、インカード試料と併行分析するための管理用試料を調製した。具体的には、試料量が 5.0 g の場合には添加用混合標準溶液(2.5 mg/L)200 µL、2.0 g の場合には添加用混合標準溶液(10 mg/L)200 µL を、それぞれ量り取った茶コントロール試料に添加した。また同様に、0.1 mg/kg の濃度の管理用試料を調製し、凍結保存安定性の確認に使用した。

## **B-1-4. 分析**

### **B-1-4-1. 分析対象化合物**

インカード試料の作成に用いる有効成分の選択においては、残留の程度、土壌残留等の圃場への影響、物理的・化学的特性による分析への影響、高温加水分解等に関連した加工への影響を総合的に考慮した。その結果として、稲の栽培時にはスルホキサフロル並びにブプロフェジンを、チャノキの栽培時にはジノテフラン並びにトルフェンピラドを有効成分として含む農薬を投与した。上記有効成分は、農薬投与の結果、残留物として農産物に含まれる可能性があり、国際的な残留物の定義及び本研究の分析対象化合物に一致する。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。各有効成分(分析対象化合物)の物理的・化学的特性の 1 つとして、LogPoW を以下に示す。

スルホキサフロル(Sulfoxaflor):0.802

ブプロフェジン(Buprofezin):4.3

ジノテフラン(Dinotefuran):-0.549

トルフェンピラド(Tolfenpyrad):5.61

### **B-1-4-2. 分析法**

#### **B-1-4-2-1. 測定用溶液の調製**

##### 玄米試料を対象とする基本分析法

本研究では、玄米試料に含まれるスルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とする基本分析法として、別添 1 に示した公示一斉分析法及び別添 2 に示した個別分析法(スルホキサフロル/農産物)が採用している抽出溶媒を変更せず、LC-MS/MS による測定を前提として、以下の分析法を構

築し使用した。

試料 10.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした\*。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し、B-1-4-2-2. に示した条件に従い測定した。\*保存安定性を検証するための分析においては、2 mL を分取し 25 mL に定容した。

#### 玄米試料を対象とする QuEChERS 法

本研究では、玄米試料に含まれるスルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とする QuEChERS 法として以下を構築し使用した。

試料 5.0 g に水 10 g 及びアセトニトリル 10 mL を加え、シェイカーを用いて 250 rpm で 1 分間振とうした。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、250 rpm で 1 分間振とうした。3000 rpm で 5 分間遠心分離し、アセトニトリル層を抽出液として得た。抽出液を 0.5 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し、B-1-4-2-2. に示した条件に従い測定した。

#### 茶試料を対象とする基本分析法

本研究では、茶試料に含まれるジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする基本分析法として、別添 1 に示した公示一斉分析法及び別添 3 に示した個別分析法 (ジノテフラン/農産物) が採用している抽出溶媒を変更せず、LC-MS/MS による測定を前提として、以下の分析法を構築し使用した。

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 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ニトリル 50 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 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした\*。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し、B-1-4-2-2. に示した条件に従い測定した。\*保存安定性を検証するための分析においては、4 mL を分取し 25 mL に定容した。

#### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

本研究では、茶試料に含まれるジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする QuEChERS 法として以下を構築し使用した。

試料 2.0 g\* に水 10 g 及びアセトニトリル 10 mL を加え、シェイカーを用いて 250 rpm で 1 分間振とうした。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、250 rpm で 1 分間振とうした。3000

rpm で 5 分間遠心分離し、アセトニトリル層を抽出液として分取した。抽出液を 0.5 mL 分取しメタノールで 20 mL に定容後、1mL を分取しさらにメタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し、B-1-4-2-2.に示した条件に従い測定した。\* QuEChERS 法の基礎とした EN15662 : 2018 において、水分含量が 15%未満であり複雑なマトリクスをもつ植物性試料(スパイス、コーヒー、茶等)については、分析に供する試料量を 2 g とすることが明記されている。本研究では、EN15662 : 2018 による他の試料への指示並びにわが国の公示分析法による指示に従い、茶の試料量を 5 g とする分析も行った。しかし、加える水とアセトニトリルとの比率が適切でないためと考えられるが、試料が十分に膨潤せず均質なスラリーとはならない場合もあったことから、参考として結果は示すものの考察等は行わない。

#### B-1-4-2-2. 測定条件

1)スルホキサフロル測定のための LC-MS/MS 操作条件例

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(50 : 50)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 2  $\mu$ L

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)ブプロフェジン測定のための 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(15 : 85)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 2  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 表 4 の通り

3)ジノテフラン測定のための 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(85 : 15)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 2  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 表 5 の通り

4)トルフェンピラド測定のための 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

モニターイオン等 : 表 6 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、最小二乗法により得た一次回帰式を検量線として用いた。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、分析法と分析対象化合物との組合せごとに、次式に従い試料における濃度を算出した。保存安定性を検証するための分析においては B-1-4-2-1. に記載の変更点を踏まえて濃度を算出した。

#### 玄米試料を対象とする基本分析法

公示分析法に基づき構築した基本分析法によるスルホキサフロル並びにブプロフェジンの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・スルホキサフロル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  200 mL  $\times$  20 mL/1 mL  $\times$  1/10 g

・ブプロフェジン濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  200 mL  $\times$  20 mL/1 mL  $\times$  1/10 g

#### 玄米試料を対象とする QuEChERS 法

EN15662 に基づき構築した QuEChERS 法によるスルホキサフロル並びにブプロフェジンの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・スルホキサフロル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  10 mL  $\times$  100 mL/0.5 mL  $\times$  1/5 g

・ブプロフェジン濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  10 mL  $\times$  100 mL/0.5 mL  $\times$  1/5 g

#### 茶試料を対象とする基本分析法

公示分析法に基づき構築した基本分析法によるジノテフラン並びにトルフェンピラドの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・ジノテフラン濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  200 mL  $\times$  100 mL/1 mL  $\times$  1/5 g

・トルフェンピラド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  200 mL  $\times$  100 mL/1 mL  $\times$  1/5 g

#### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

EN15662 に基づき構築した QuEChERS 法によるスルホキサフロル並びにブプロフェジンの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・ジノテフラン濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  10 mL  $\times$  20 mL/0.5 mL  $\times$  20 mL/1 mL  $\times$  1/2 g

・トルフェンピラド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$  1/2  $\mu$ L  $\times$  10 mL  $\times$  20 mL/0.5 mL  $\times$  20 mL/1 mL  $\times$  1/2 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。

#### 玄米試料を対象とする基本分析法の LOQ

・スルホキサフロル並びにブプロフェジンについて： $0.0004 \text{ ng} \times 1/2 \mu\text{L} \times 200 \text{ mL} \times 20 \text{ mL}/1 \text{ mL} \times 1/10 \text{ g} = 0.08 \text{ mg/kg}$

#### 玄米試料を対象とする QuEChERS 法の LOQ

・スルホキサフロル並びにブプロフェジンについて： $0.0004 \text{ ng} \times 1/2 \mu\text{L} \times 10 \text{ mL} \times 100 \text{ mL}/0.5 \text{ mL} \times 1/5 \text{ g} = 0.08 \text{ mg/kg}$

#### 茶試料を対象とする基本分析法の LOQ

・ジノテフラン並びにトルフェンピラドについて： $0.0004 \text{ ng} \times 1/2 \mu\text{L} \times 200 \text{ mL} \times 100 \text{ mL}/1 \text{ mL} \times 1/5 \text{ g} = 0.8 \text{ mg/kg}$

#### 茶試料を対象とする QuEChERS 法の LOQ

・ジノテフラン並びにトルフェンピラドについて： $0.0004 \text{ ng} \times 1/2 \mu\text{L} \times 10 \text{ mL} \times 20 \text{ mL}/0.5 \text{ mL} \times 20 \text{ mL}/1 \text{ mL} \times 1/2 \text{ g} = 0.8 \text{ mg/kg}$

### C. D. 結果及び考察

#### CD-1-1. 分析法の構築と管理用試料(添加試料)の分析

##### CD-1-1-1. 基本分析法並びに QuEChERS の構築

別添 1～別添 3 に示したとおり、わが国において公的に示されている農産品中のスルホキサフロル、ブプロフェジン、ジノテフラン、トルフェンピラドを対象とする分析法は、アセトニトリルを溶媒としてホモジナイズ抽出した後に精製し、LC-MS(MS)により測定することを骨格としている。本研究における公的に示された分析法の役割は、QuEChERS 法の性能を評価するための基準を与えることである。その

ため、測定には QuEChERS 法と共通して LC-MS/MS 系を使用することとした。そうすることで、インカード試料の分析を通じた評価において特に注目すべき抽出効率について、より適切に考察することができるようになると考えた。測定用溶液の希釈により、妨害ピークの影響を受けずに測定が可能であったため、ミニカラム等を用いた精製工程は不要であると判断した。以上の考察と基礎データに基づき構築した基本分析法、及び EN15662 を基礎として構築した QuEChERS 法を、本報告書の方法 B-1-4-2. に示した。また、構築した基本分析法及び QuEChERS 法により得られるクロマトグラム並びに検量線の一例を、それぞれ図 1～図 4、図 5～図 8 に示す。図 1～図 4 に示した標準品の測定またインカード試料の分析により得られたクロマトグラムは、左右対称なピークが妨害ピークの影響なく測定されていることを示している。また、コントロール試料からは、分析対象化合物としたスルホキサフロル、ブプロフェジン、ジノテフラン、トルフェンピラドは検出されなかったことが分かる。

本研究において構築した QuEChERS 法は、同じく構築した基本分析法と比較して 1/2 の費用と 1/5 の時間で実施することができる。上記のコスト比較の対象とした基本分析法も精製工程を含まないため、精製工程や誘導体化の工程を含む、他の分析法に比べた場合には、コストがより低くなるかも知れない。しかし、食品と分析対象化合物の組合せを考慮せず、また分析法の性

能を比較することなしにコストだけを比較することはできない。

### CD-1-1-2.管理用試料(添加試料)の分析結果に基づく妥当性確認

コントロール試料に標準品を添加することで管理用試料(添加試料)を調製し、インカード試料とともに併行分析(n=6)した。その結果、異常な分析値が得られることはなかった。このことから、予期せぬ人為的なミスや装置の不具合等がなく適切な分析が行われたことが確認された。以下、玄米と茶とに分けて管理用試料の分析結果を示し考察する。

#### 玄米試料

玄米に設定されているスルホキサフロル及びブプロフェジンの MRL はそれぞれ 0.5 mg/kg と 1 mg/kg である。また本研究においては、国内登録されている使用基準中、残留量が最大になる使用基準を選択して農薬を投与しインカード試料を作成している。以上のとおり、MRL の値並びに農薬投与の実際から予想される濃度、及びインカード試料の予備分析の結果を踏まえて、玄米管理用試料におけるスルホキサフロル及びブプロフェジンの濃度を 0.1 mg/kg とすることを決めた。

玄米コントロール試料にそれぞれの濃度が 0.1 mg/kg になるようにスルホキサフロル及びブプロフェジン標準品を添加し調製した管理用試料を、インカード試料とともに併行分析した。基本分析法及び QuEChERS 法により得られたスルホキサ

フロル及びブプロフェジンの分析値をそれぞれ表 7 及び表 8 に示す。表 7 及び表 8 に示したとおり、玄米中のスルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とする基本分析法並びに QuEChERS 法の併行精度 (RSD%) はそれぞれ 5% 未満、回収率は 90% ~ 110% の範囲に含まれていた。これら性能の推定値は、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ガイドライン」(平成 22 年 12 月 24 日食安発 1224 第 1 号)(以下、「妥当性評価ガイドライン」という。)により示された性能規準の値を満たしている。そのため、管理用試料の分析値に基づけば、基本分析法並びに QuEChERS 法ともに妥当性が確認されたと判断される。

管理用試料から得られたスルホキサフロル及びブプロフェジンの分析値を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、QuEChERS 法を用いた場合のブプロフェジン回収率が若干低値となった。これらの回収率を与えたブプロフェジン分析値を対象に non-paired t-test を用いた検定を行った結果、有意差が認められた ( $P < 0.01$ )。なお、スルホキサフロル分析値についても同様に t 検定を行ったが、有意差は認められなかった。

#### 茶試料

茶に設定されているジノテフラン及びトルフェンピラドの MRL はそれぞれ 25 mg/kg と 30 mg/kg である。また本研究においては、玄米と同様に茶についても、国内登録されている使用基準中、残留量が最

大になる使用基準を選択して農薬を投与しインカード試料を作成している。以上のとおり、MRLの値並びに農薬投与の実際から予想される濃度、及びインカード試料の予備分析の結果を踏まえ、また分析法の性能が反映されることも期待して、茶管理用試料におけるジノテフラン及びトルフェンピラドの濃度を1.0 mg/kgとすることを決めた。

茶コントロール試料にそれぞれの濃度が1.0 mg/kgになるようにジノテフラン及びトルフェンピラド標準品を添加し調製した管理用試料を、インカード試料とともに併行分析した。基本分析法及びQuEChERS法により得られたジノテフラン及びトルフェンピラドの分析値をそれぞれ表9及び表10に示す。本研究では、構築するQuEChERS法の基礎としてEN15662を採用していることから、当該規格に指示されている2gを試料量とするのが適当である。一方でEN15662は、穀物等他の植物性材料の場合には試料量を5gとすることを指示している。そのため、試料量を5gとした分析も行い、その結果も併せて表に示した。しかし5gの茶管理用試料に対してQuEChERS法を適用した場合には、試料に加える水とアセトニトリルの量が不足し、添加後のスラリーの状態が十分ではない場合が認められた。そのため結果は参考として示すのみとし、考察はしない。

茶試料中のジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とする基本分析法並びに

QuEChERS法の併行精度はそれぞれ5%未満、回収率は90%~110%の範囲に含まれていた。これら性能の推定値は、妥当性評価ガイドラインにより示された性能規準の値を満たしている。そのため、管理用試料の分析値に基づけば、基本分析法並びにQuEChERS法ともに、妥当性が確認されたと判断される。

管理用試料から得られたジノテフラン及びトルフェンピラドの分析値を基本分析法とQuEChERS法との間で比較した結果、いずれの残留物についてもQuEChERS法を用いた場合に回収率が若干低値となった。これらの回収率を与えた分析値を対象にnon-paired t-testを用いた検定を行った結果、有意差が認められた( $P < 0.01$ )。

### CD-1-1-3.インカード試料の凍結保存安定性の確認

管理用試料を、インカード試料と同一の条件(-20°C)で凍結保存し、0日目及び100日目に、基本分析法を用いて併行分析( $n=2$ )した。結果を玄米試料と茶試料に分けて以下に示す。

#### 玄米試料

0.1 mg/kgの濃度でスルホキサフロル及びブプロフェジンを含む玄米管理用試料を凍結保存の前後に分析した。表11に示したとおり、スルホキサフロル及びブプロフェジンともに、0日目と100日目に実施した併行分析の結果に、異常なばらつきは認められなかった。また0日目の分析値に対する100日目の分析値の割合(残存率%)

を計算した結果、スルホキサフロルとブプロフェジンのそれぞれについて 99%及び 98%であった。これらの結果により、スルホキサフロルとブプロフェジンは、凍結保存された試料において最低 100 日間は安定であることが確認された。

#### 茶試料

0.1 mg/kg の濃度でジノテフラン及びトルフェンピラドを含む茶管理用試料を凍結保存の前後に分析した。表 12 に示したとおり、ジノテフラン及びトルフェンピラドともに、0 日目と 100 日目に実施した併行分析の結果に、異常なばらつきは認められなかった。また 0 日目の分析値に対する 100 日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、ジノテフランとトルフェンピラドのそれぞれについて 98%及び 100%であった。これらの結果により、ジノテフランとトルフェンピラドは、凍結保存された試料において最低 100 日間は安定であることが確認された。

#### **CD-1-2. インカード試料の分析通じた QuEChERS 法の性能評価**

最初に、基本分析法を用いてインカード試料を分析し、その結果に基づき農薬残留物濃度の値付けをした。次いで、QuEChERS 法により得た分析値と値付けした値とを比較することで、QuEChERS 法の性能評価を試みた。なお、分析までの凍結保存期間は、玄米試料については 78 日以内、茶試料については 94 日以内であり、各試料に含まれる残留物の安定性は保証

されている。

#### 玄米試料

玄米インカード試料を基本分析法、及び QuEChERS 法のそれぞれにより併行分析(n=6)した。得られたスルホキサフロルとブプロフェジンの分析値を表 13 及び図 9 に示す。

玄米インカード試料から得られたスルホキサフロルの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.3958 mg/kg~0.4221 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 0.40 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.3908 mg/kg~0.4058 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 0.40 mg/kg であった。分析値の範囲に若干の違いが認められたが、平均値はよく一致しており、noparid t-test を用いた検定によっても有意差は認められなかった。また、基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 97%~100%と推定された(図 10)。精度及び真度ともに、妥当性評価ガイドラインにされた性能規準値を高い水準で満たしており、玄米に含まれるスルホキサフロルを対象とする基本分析法と QuEChERS 法との間には、注意すべき性能の違いはないと考えられる。

玄米インカード試料から得られたブプロフェジンの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.2007 mg/kg~0.2171 mg/kg の範囲であり平均値は 0.21 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.1924 mg/kg~0.2093 mg/kg の範囲であり平均値は 0.20 mg/kg であった。分析値の範囲ま

た平均値とともに、基本分析法に比べて QuEChERS 法を用いた場合により低値となった。これらの分析値を対象に、noparid t-test を用いた検定を行った結果、有意差が認められた( $P<0.01$ )。基本分析法に比べて QuEChERS 法により得られる分析値が低値になる結果は、管理用試料の分析結果とも一致している。基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 91%~99%と推定される。そのため、妥当性が確認されたと判断してよい(図 10)。しかし先に言及したとおり、管理用試料並びにインカード試料の分析結果からは、QuEChERS 法により得られる値は、それほど大きな差ではないが、基本分析法により得られる値に比べて低くなる可能性が高いと考えられる。

スルホキサフロル及びブプロフェジンの logPow はそれぞれ 0.802 及び 4.3、水溶解度は 570.0 mg/L 及び 0.387 mg/L であることから、スルホキサフロルは水溶性が高く、ブプロフェジンは脂溶性が高い。昨年度研究において検討したジノテフランとエトフェンプロックスと同様に、脂溶性が高い農薬を対象として QuEChERS 法により得られる分析値は、分析法の妥当性には影響を及ぼさない範囲で、真値に比べて低値になりやすいことが強く示唆された。

#### 茶試料

茶インカード試料を基本分析法、及び QuEChERS 法のそれぞれにより併行分析( $n=6$ )した。得られたジノテフランとトルフェンピラドの分析値を表 14 及び図 11

に示す。

茶インカード試料から得られたジノテフランの分析値は、基本分析法を用いた場合には 20.8 mg/kg~22.6 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 22.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 19.7 mg/kg~20.7 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 20.0 mg/kg であった。上記の通り、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたジノテフラン分析値の範囲には重なりがない。このことは、一般に考えれば、分析による変動を考慮しても、同一試料から一致した分析値が得られる確率が低いことを意味する。noparid t-test を用いた検定によっても有意差が認められた( $P<0.01$ )。また、基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 90%~94%と推定された(図 12)。

茶インカード試料から得られたトルフェンピラドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 15.3 mg/kg~16.3 mg/kg の範囲であり平均値は 16.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 14.1 mg/kg~14.5 mg/kg の範囲であり平均値は 14.0 mg/kg であった。ジノテフランの場合と同様、トルフェンピラドの場合にも、同一試料から基本分析法と QuEChERS 法のそれぞれを用いて得られた分析値の範囲に重なりはなかった。すなわち、ジノテフランの場合と同様に、同一試料から一致した分析値が得られる確率は低いと考えられる。noparid t-test を用いた検定によっても有意差が認められた( $P<0.01$ )。また、基本分析法により値

付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 90%~93%と推定された(図 12)。

茶インカード試料に含まれるジノテフラン並びにトルフェンピラドを対象として QuEChERS 法により得られる分析値が、基本分析法により得られる分析値に比べて低値になることは、管理用試料(添加試料)から得られた分析値からも予想されていたことかもしれない(表 9 及び表 10)。

ジノテフラン及びトルフェンピラドの logPow はそれぞれ-0.549 及び 5.61、水溶解度は 570.0 mg/L 及び 0.387 mg/L であることから、ジノテフランは水溶性が高く、トルフェンピラドは脂溶性が高い。これまでの研究により得られたエトフェンプロックスとブプロフェジンを用いた検討の結果から、玄米試料に含まれる残留物の脂溶性が高い場合には、QuEChERS 法を用いて得られる分析値が基本分析法を用いて得られる分析値に比べて低値になることが強く示唆されている。しかし茶試料については、残留物がもつ脂溶性という物理的・化学的特性に依らずに、検討した 2 つの残留物の回収率が QuEChERS 法を用いた場

合により低くなった。玄米試料に含まれるジノテフランを対象とする場合には、基本分析法と QuEChERS 法により得られる分析値に有意差がないことが示されている。茶インカード試料から得られる分析値が基本分析法と QuEChERS 法との間で有意差を生じた今回の結果について、その原因解明を含むより明確な結論を得るためには、他の農薬残留物を対象にするなど、さらに検討が必要である。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

渡邊敬浩, 永山敏廣, 鳥海栄輔, 中村歩, 渡邊文子, 伊佐川聡, 加藤拓, 松田りえ子, 畝山智香子: 葉菜類のインカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較, 第 44 回残留農薬分析研究会プロシーディング

### 2. 学会発表

渡邊敬浩, 永山敏廣, 鳥海栄輔, 中村歩, 渡邊文子, 伊佐川聡, 加藤拓, 松田りえ子, 畝山智香子: 葉菜類のインカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較, 第 44 回残留農薬分析研究会, 2021, 11.17

表 1 スルホキサフロル及びブプロフェジン測定用混合標準溶液の調製

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	0.04	1 mg/L	1	25
標準溶液B	0.01	標準溶液A	5	20
標準溶液C	0.008	標準溶液A	4	20
標準溶液D	0.006	標準溶液A	3	20
標準溶液E	0.004	標準溶液A	2	20
標準溶液F	0.002	標準溶液A	1	20
標準溶液G	0.0015	標準溶液B	3	20
標準溶液H	0.001	標準溶液B	2	20
標準溶液I	0.0008	標準溶液C	2	20
標準溶液J	0.0006	標準溶液D	2	20
標準溶液K	0.0004	標準溶液E	2	20
標準溶液L	0.0002	標準溶液F	2	20

[調製溶媒：メタノール]

試料から検出された濃度に応じて標準溶液 F～L から 5 点以上を選択し、検量線用混合標準溶液として使用した。

表 2 ジノテフラン及びトルフェンピラド測定用混合標準溶液の調製

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	1	25 mg/L	1	25
標準溶液B	0.04	標準溶液A	1	25
標準溶液C	0.01	標準溶液B	5	20
標準溶液D	0.008	標準溶液B	4	20
標準溶液E	0.006	標準溶液B	3	20
標準溶液F	0.004	標準溶液B	2	20
標準溶液G	0.002	標準溶液B	1	20
標準溶液H	0.001	標準溶液C	2	20
標準溶液I	0.0008	標準溶液D	2	20
標準溶液J	0.0006	標準溶液E	2	20
標準溶液K	0.0004	標準溶液F	2	20
標準溶液L	0.0002	標準溶液G	2	20
標準溶液M	0.0001	標準溶液G	1	20

[調製溶媒：メタノール]

試料から検出された濃度に応じて標準溶液 C～M から 5 点以上を選択し、検量線用混合標準溶液として使用した。

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(スルホキサフロル)

		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)
スルホキサフロル	ESI (-)	276	213	14	10	3.6

表4 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(ブプロフェジン)

		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)
ブプロフェジン	ESI (+)	306	116	-13	-17	7.2

表5 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(ジノテフラン)

		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)
ジノテフラン	ESI (+)	203	113	-14	-12	6.0

表6 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(トルフェンピラド)

		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)
トルフェンピラド	ESI (+)	384	197	-11	-26	6.9

表 7 玄米管理用試料(添加試料)に含まれるスルホキサフロルの分析結果

	基本分析法		QuEChERS法	
	分析値 mg/kg	回収率 %	分析値 mg/kg	回収率 %
Repeat 1	0.1040	104	0.1048	105
Repeat 2	0.1083	108	0.1030	103
Repeat 3	0.1080	108	0.1082	108
Repeat 4	0.1072	107	0.1072	107
Repeat 5	0.1038	104	0.1036	104
Repeat 6	0.1026	103	0.1086	109
Mean	0.11		0.11	
SD	0.0025		0.0024	
RSD(%)	2.3		2.3	

表 8 玄米管理用試料(添加試料)に含まれるブプロフェジンの分析結果

	基本分析法		QuEChERS法	
	分析値 mg/kg	回収率 %	分析値 mg/kg	回収率 %
Repeat 1	0.1046	105	0.09660	97
Repeat 2	0.1036	104	0.09554	96
Repeat 3	0.1002	100	0.09806	98
Repeat 4	0.1065	107	0.09724	97
Repeat 5	0.1050	105	0.09128	91
Repeat 6	0.1020	102	0.09624	96
Mean	0.10		0.10	
SD	0.0023		0.0024	
RSD(%)	2.2		2.5	

表9 茶管理用試料(添加試料)に含まれるジノテフランの分析結果

	基本分析法		QuEChERS法 (5 g)		QuEChERS法 (2 g)	
	分析値 mg/kg	回収率 %	分析値 mg/kg	回収率 %	分析値 mg/kg	回収率 %
Repeat 1	1.014	101	0.866	87	0.941	94
Repeat 2	1.008	101	0.837	84	0.945	95
Repeat 3	1.024	102	0.866	87	0.906	91
Repeat 4	0.993	99	0.886	89	0.960	96
Repeat 5	1.083	108	0.820	82	0.949	95
Repeat 6	0.987	99	0.840	84	0.920	92
Mean	1.0		0.85		0.94	
SD	0.035		0.024		0.020	
RSD(%)	3.4		2.8		2.1	

表10 茶管理用試料(添加試料)に含まれるトルフェンピラドの分析結果

	基本分析法		QuEChERS法 (5 g)		QuEChERS法 (2 g)	
	分析値 mg/kg	回収率 %	分析値 mg/kg	回収率 %	分析値 mg/kg	回収率 %
Repeat 1	1.008	101	0.915	92	0.931	93
Repeat 2	1.019	102	0.964	96	0.900	90
Repeat 3	1.010	101	0.906	91	0.906	91
Repeat 4	1.035	104	0.919	92	0.944	94
Repeat 5	0.995	100	0.811	81	0.942	94
Repeat 6	1.051	105	0.888	89	0.915	92
Mean	1.0		0.90		0.92	
SD	0.020		0.051		0.019	
RSD(%)	2.0		5.6		2.0	

表11 凍結保存安定性 (玄米試料)

保存日数	Repeat	スルホキサフロル		ブプロフェジン	
		分析値(mg/kg)	残存率(%)	分析値(mg/kg)	残存率(%)
0日	1	0.1007		0.09863	
	2	0.1045		0.09992	
	Mean	0.10		0.10	
100日	1	0.1014		0.09553	
	2	0.1026		0.09932	
	Mean	0.10	99	0.10	98

表 12 凍結保存安定性 (茶試料)

保存日数	Repeat	ジノテフラン		トルフェンピラド	
		分析値(mg/kg)	残存率(%)	分析値(mg/kg)	残存率(%)
0日	1	0.1029		0.09722	
	2	0.0999		0.09973	
	Mean	0.10		0.10	
100日	1	0.1004		0.09818	
	2	0.0986		0.09896	
	Mean	0.10	98	0.10	100

表 13 玄米インカード試料の分析結果

	スルホキサフロル		ブプロフェジン	
	基本分析法	QuEChERS法	基本分析法	QuEChERS法
Rep.1	0.4015	0.4019	0.2007	0.1924
Rep.2	0.4221	0.3992	0.2171	0.2093
Rep.3	0.3970	0.3978	0.2113	0.1985
Rep.4	0.4002	0.3908	0.2162	0.1960
Rep.5	0.3992	0.3950	0.2092	0.2039
Rep.6	0.3958	0.4058	0.2063	0.1976
Min	0.3958	0.3908	0.2007	0.1924
Max	0.4221	0.4058	0.2171	0.2093
Median	0.3997	0.3985	0.2103	0.1981
Mean	0.40	0.40	0.21	0.20
SD	0.0098	0.0052	0.0062	0.0060
RSD(%)	2.4	1.3	2.9	3.0

表 14 茶インカード試料の分析結果

	ジノテフラン			トルフェンピラド		
	基本分析法	QuEChERS法 (5 g)	QuEChERS法 (2 g)	基本分析法	QuEChERS法 (5 g)	QuEChERS法 (2 g)
Rep.1	22.50	19.30	19.70	15.50	13.30	14.20
Rep.2	20.80	18.50	19.90	16.30	14.80	14.50
Rep.3	21.90	18.80	20.70	15.50	14.40	14.30
Rep.4	21.80	18.70	19.80	15.30	14.40	14.10
Rep.5	22.40	18.70	20.10	15.50	14.20	14.30
Rep.6	22.60	18.70	19.90	15.40	13.90	14.40
Min	20.80	18.50	19.70	15.30	13.30	14.10
Max	22.60	19.30	20.70	16.30	14.80	14.50
Median	22.15	18.70	19.90	15.50	14.30	14.30
Mean	22	19	20	16	14	14
SD	0.67	0.27	0.36	0.36	0.52	0.14
RSD(%)	3.1	1.4	1.8	2.3	3.6	1.0

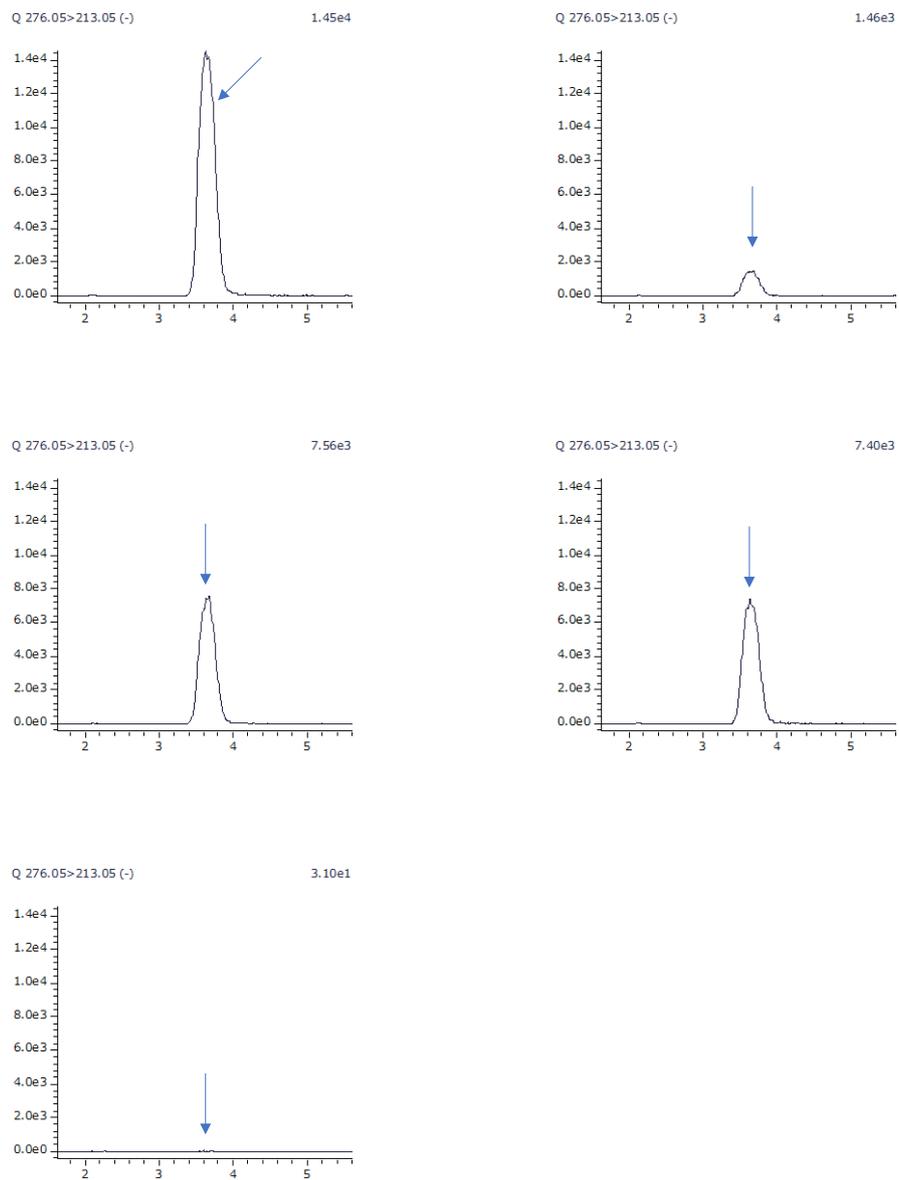
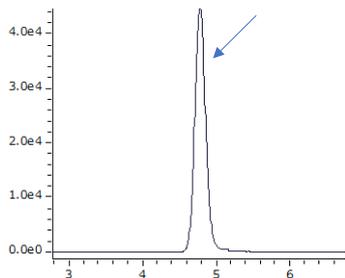
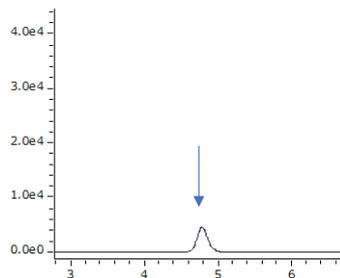


図1 スルホキサフロルのクロマトグラムの一例

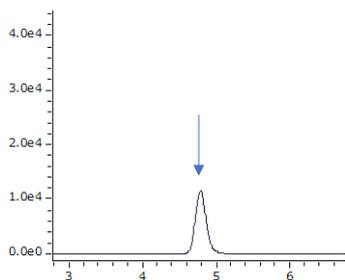
標準溶液 0.002 mg/L  
Q 306.16>116.05 (+) 4.46e4



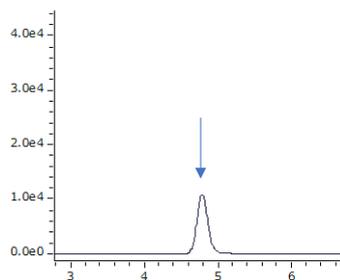
標準溶液 0.0002 mg/L  
Q 306.16>116.05 (+) 4.42e3



基本分析法 (インカード試料)  
Q 306.16>116.05 (+) 1.15e4



QuEChERS法 (インカード試料)  
Q 306.16>116.05 (+) 1.08e4



基本分析法(コントロール試料)  
Q 306.16>116.05 (+) 6.80e1

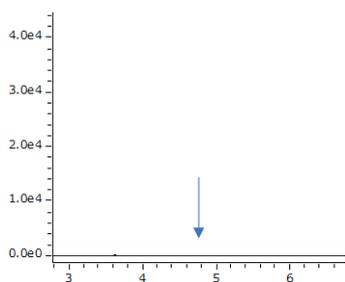


図2 ブプロフェジンのクロマトグラムの一例

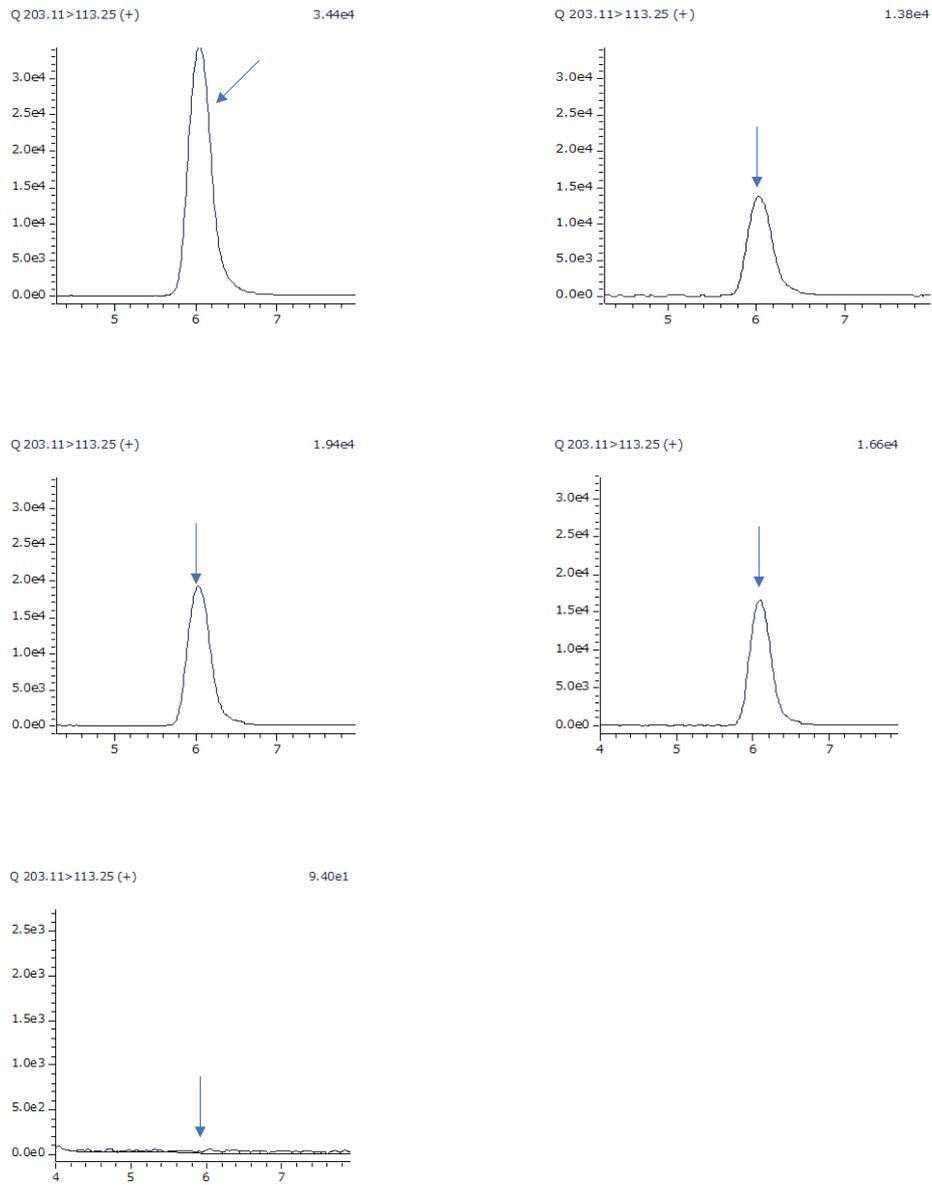


図3 ジノテフランのクロマトグラムの一例

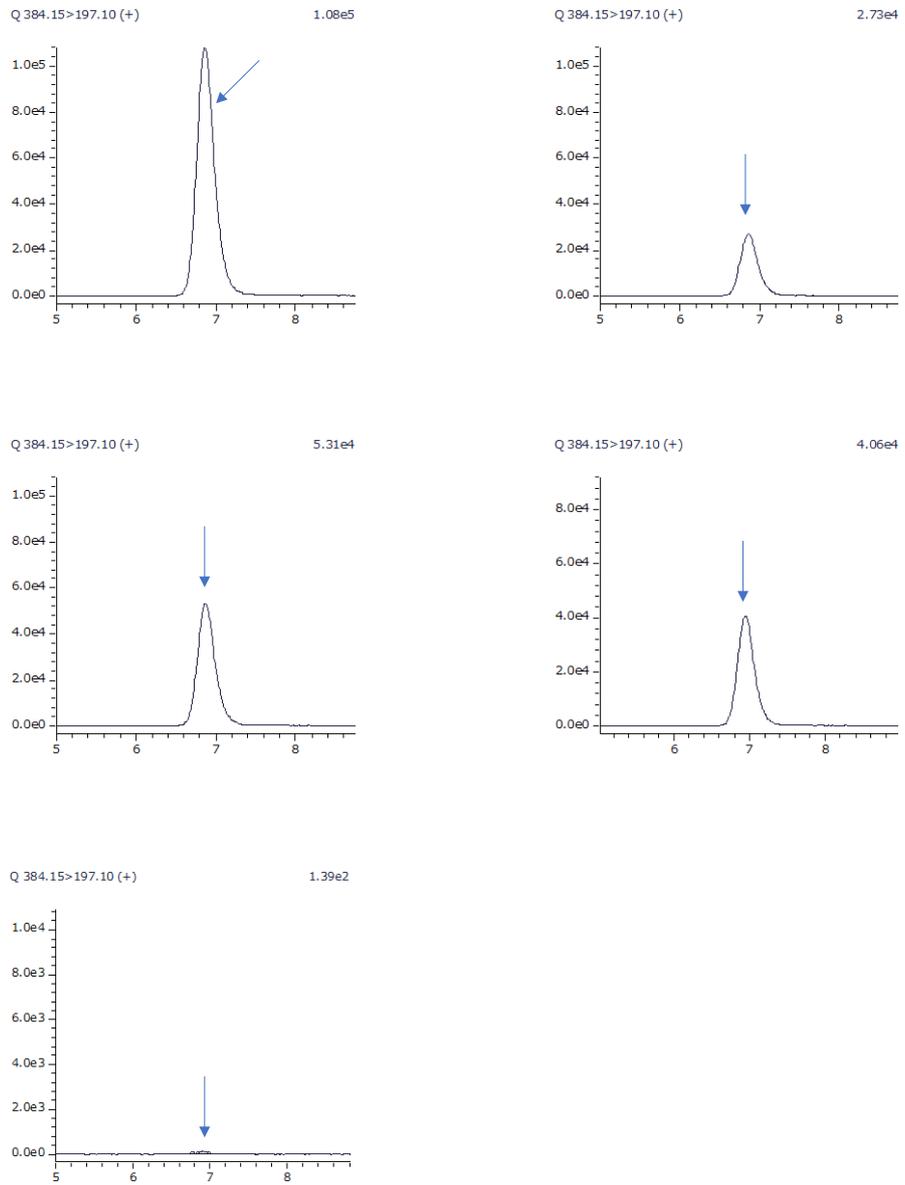


図4 トルフェンピラドのクロマトグラムの一例

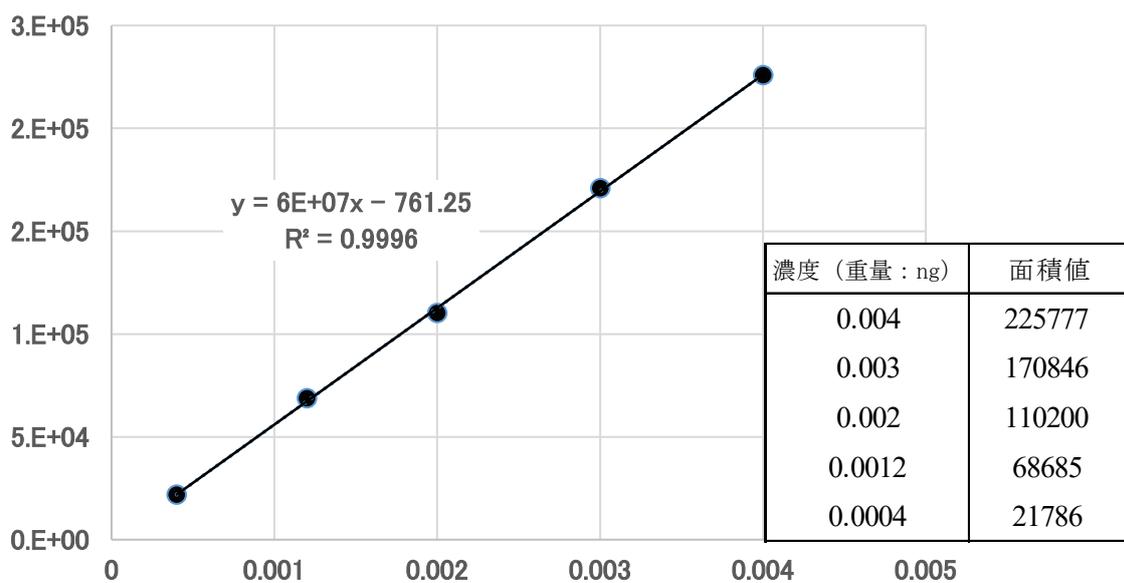


図 5 スルホキサフロル検量線の一例

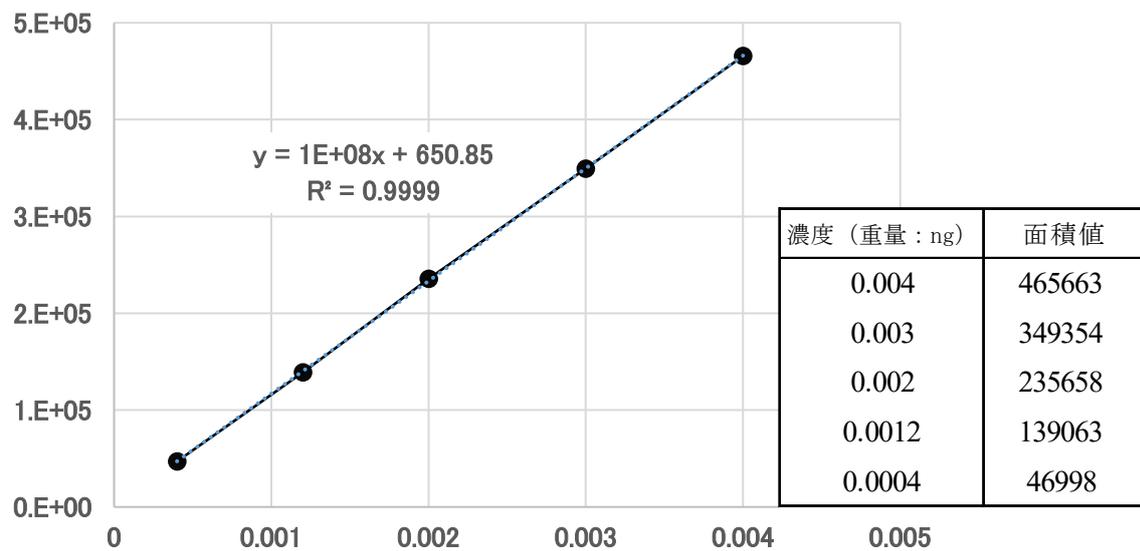


図 6 ブプロフェジン検量線の一例

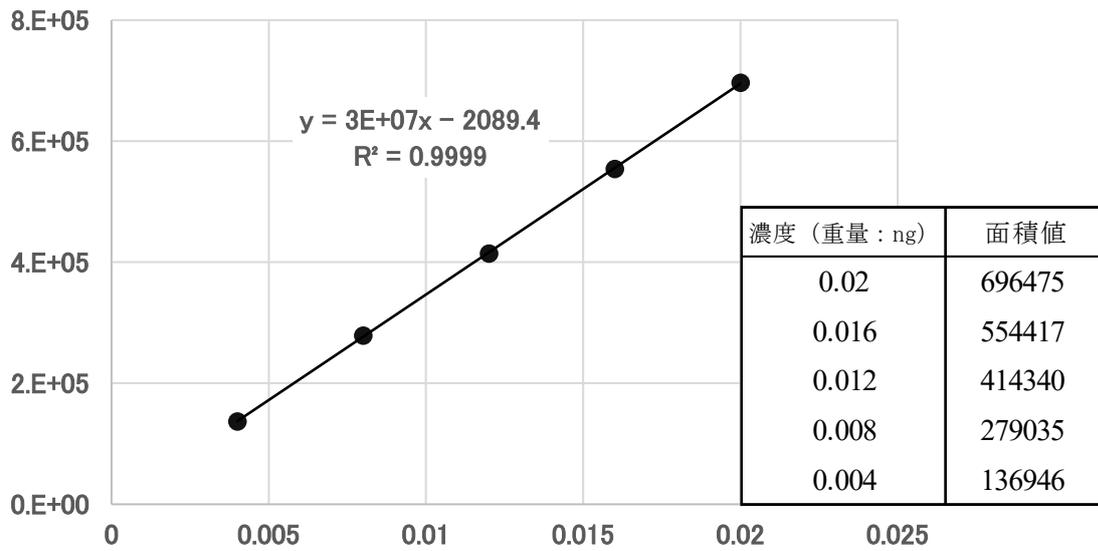


図 7 ジノテフラン検量線の一例

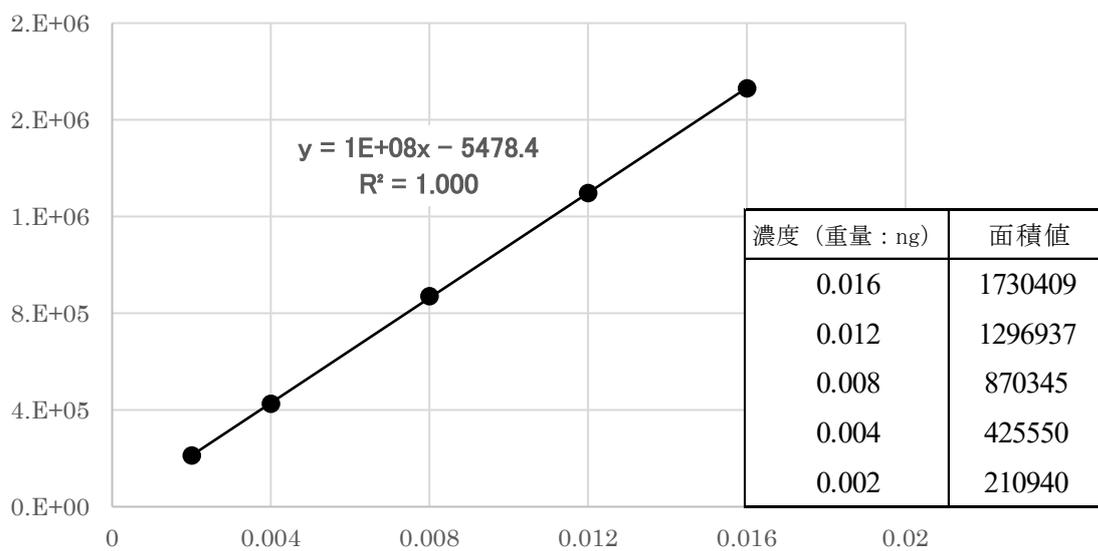


図 8 トルフェンピラド検量線の一例

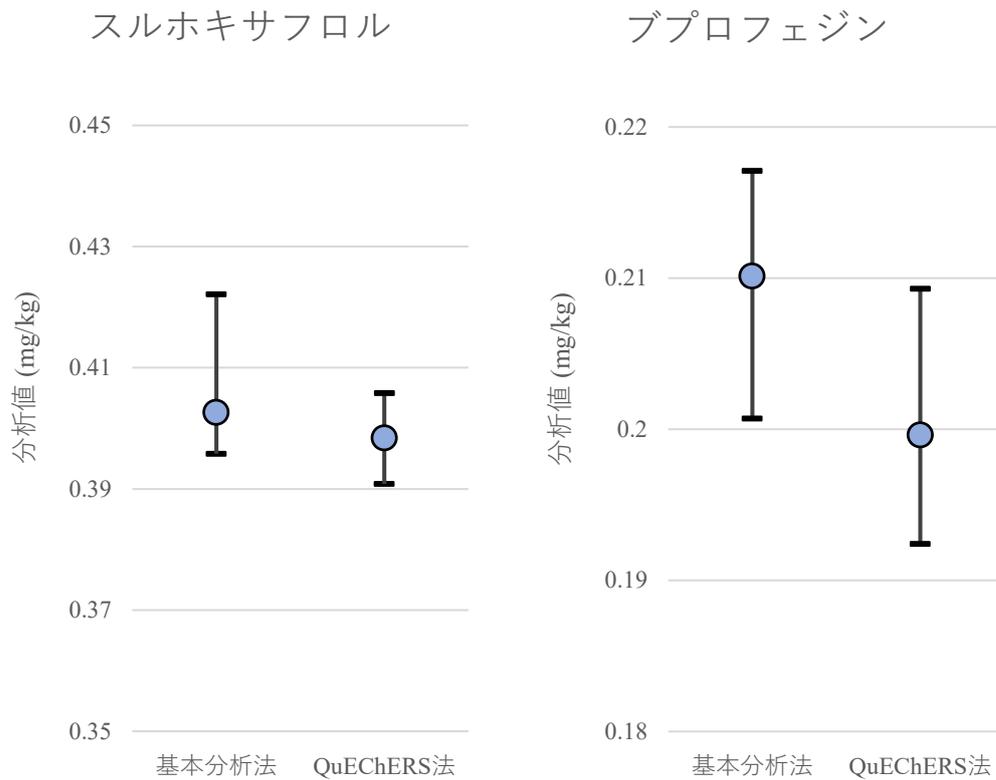


図 9 玄米インカード試料から得られた分析値の比較

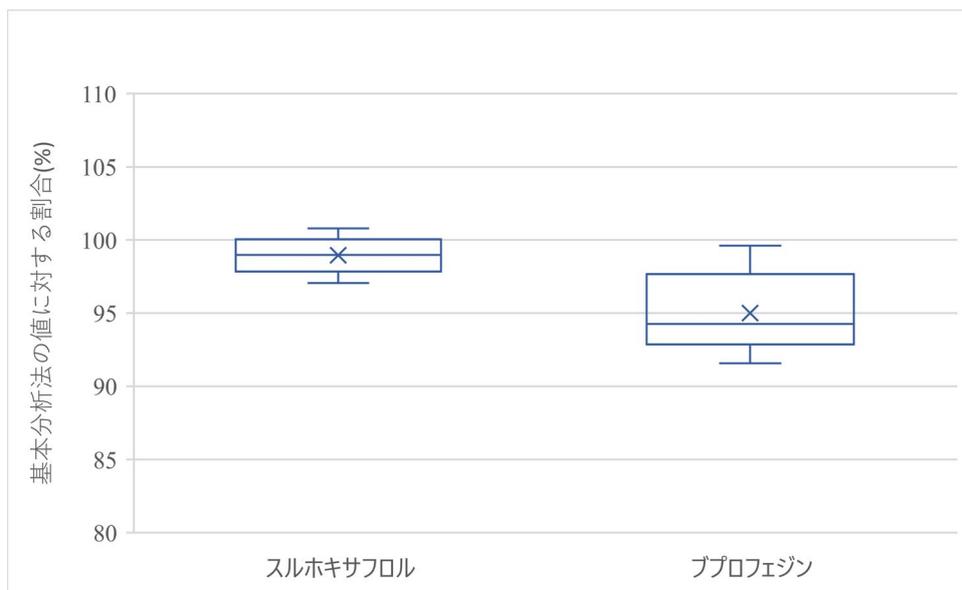


図 10 基本分析法により得られた値を真値とした場合の QuEChERS 法の回収率 (玄米)

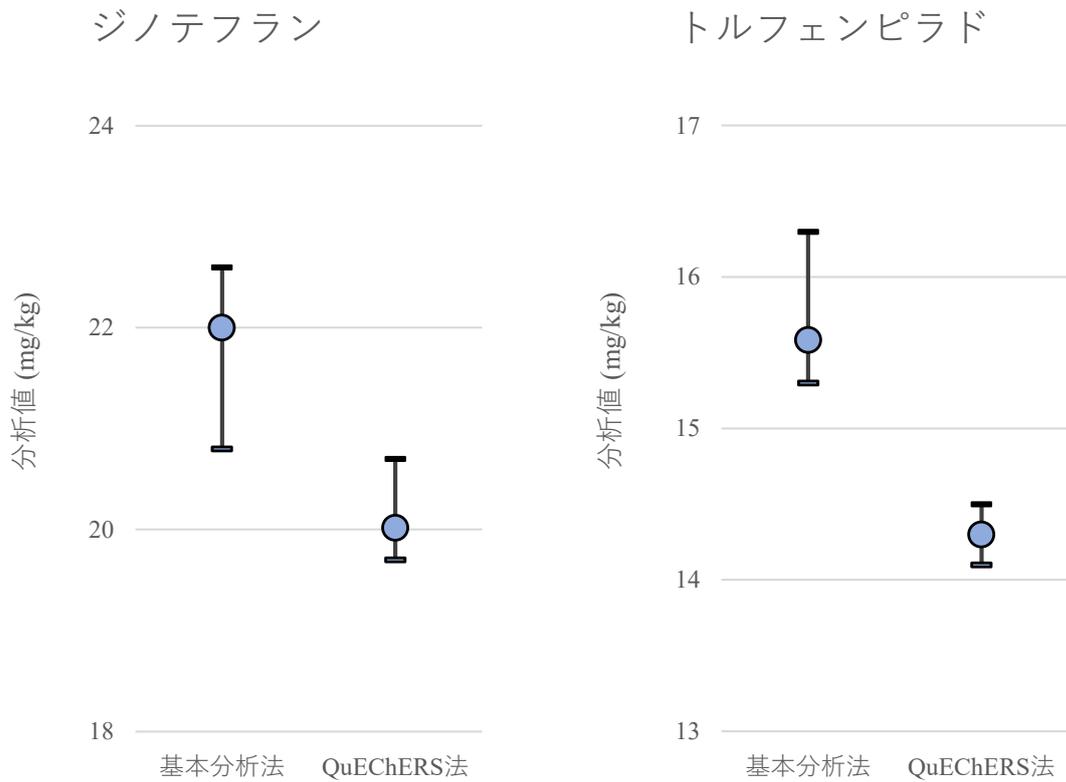


図 11 茶インカード試料から得られた分析値の比較

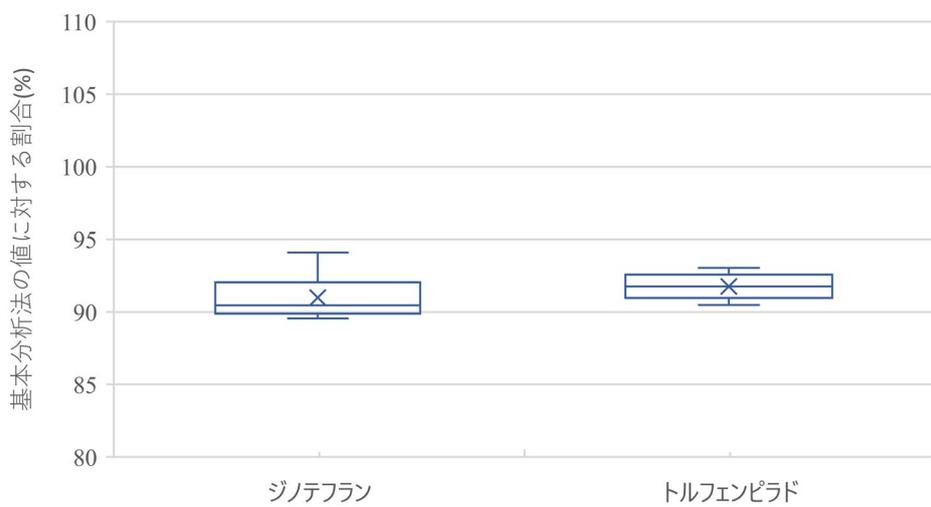


図 12 基本分析法により得られた値を真値とした場合の QuEChERS 法の回収率 (茶)

## LC/MS による農薬等の一斉試験法 I(農産物)

### 1. 分析対象化合物

トルフェンピラド、ブプロフェジンを含む

### 2. 装置

液体クロマトグラフ・質量分析計(LC-MS)又は液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)

### 3. 試薬、試液

次に示すもの以外は、総則の 3 に示すものを用いる。

グラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム(500 mg/500 mg) 内径 12~13 mm のポリエチレン製のカラム管に、上層にグラファイトカーボンを、下層にエチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲルを各 500 mg 充てんしたもの又はこれと同等の分離特性を有するものを用いる。

0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0) リン酸水素二カリウム(K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)52.7 g 及びリン酸二水素カリウム(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)30.2 g を量り採り、水約 500 mL に溶解し、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液又は 1 mol/L 塩酸を用いて pH を 7.0 に調整した後、水を加えて 1 L とする。各農薬等標準品 各農薬等の純度が明らかなものを用いる。(各農薬等の個別試験法で、標準品の純度が示されている場合にはそれに従う。示されていない場合には、純度 95%以上のものを使用することが望ましい。)

### 4. 試験溶液の調製

#### 穀類、豆類及び種実類の場合

#### 1) 抽出

試料 10.0 g に水 20 mL を加え、30 分間放置する。これにアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。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、吸引ろ過する。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 とする。この溶液から正確に 20 mL を分取し、塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0)20 mL を加え、10 分間振とうする。静置した後、分離した水層を捨てる。

オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム(1,000 mg)にアセトニトリル 10 mL を注入し、流出液は捨てる。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、更にアセトニトリル 5 mL を注入する。全溶出液を採り、40℃以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物にアセトニトリル及びトルエン(3 : 1)混液 2 mL を加えて溶かす。

#### 2) 精製

グラファイトカーボン/アミノプロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム(500 mg/500 mg)に、アセトニトリル及びトルエン(3 : 1)混液 10 mL を注入し、流出液は捨てる。この

カラムに1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 20 mL を注入し、全溶出液を 40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物をメタノールに溶かし、正確に 4 mL としたものを試験溶液とする。

#### 茶及びホップの場合

##### 1) 抽出

試料 5.00 g に水 20 mL を加え、30 分間放置する。これにアセトニトリル 50 mL を加えホモジナイズした後、吸引ろ過する。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、吸引ろ過する。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 とする。この溶液から正確に 5 mL を分取し、アセトニトリル 15 mL を加え、更に塩化ナトリウム 10 g 及び 0.5 mol/L リン酸緩衝液(pH 7.0)20 mL を加え、10 分間振とうする。静置した後、分離した水層を捨てる。オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム(1,000 mg)にアセトニトリル 10 mL を注入し、流出液は捨てる。このカラムに上記のアセトニトリル層を注入し、更にアセトニトリル 5 mL を注入する。全溶出液を採り、40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物にアセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 2 mL を加えて溶かす。

##### 2)精製

グラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラム(500 mg/500 mg)に、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 10 mL を注入し、流出液は捨てる。このカラムに1)で得られた溶液を注入した後、アセトニトリル及びトルエン(3:1)混液 20 mL を注入し、全溶出液を 40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物をメタノールに溶かし、正確に 1 mL としたものを試験溶液とする。

##### 5. 検量線の作成

各農薬等の標準品を適切な溶媒に溶かして標準原液を調製する。各標準原液を適宜混合して適切な濃度範囲の各農薬等を含むメタノール溶液を数点調製し、それぞれ LC-MS 又は LC-MS/MS に注入し、ピーク高法又はピーク面積法で検量線を作成する。

##### 6. 定量

試験溶液を LC-MS 又は LC-MS/MS に注入し、5. の検量線で各農薬等の含量を求める。

##### 7. 確認試験

LC-MS 又は LC-MS/MS により確認する。

##### 8. 測定条件

カラム：オクタデシルシリル化シリカゲル 内径 2~2.1 mm、長さ 150 mm、粒子径 3~3.5µm

カラム温度：40°C

移動相：A 液及び B 液について下表の濃度勾配で送液する。

A 液：5 mmol/L 酢酸アンモニウム溶液

B 液：5 mmol/L 酢酸アンモニウム・メタノール溶液

時間 (分)	A 液 (%)	B 液 (%)
0	85	15
1	60	40
3.5	60	40
6	50	50
8	45	55
17.5	5	95
35	5	95

イオン化モード：ESI(+)及びESI(-)

主なイオン( $m/z$ )：別表 1 及び別表 2 参照

注入量：5  $\mu$ L

保持時間の目安：別表 1

## 9. 定量限界

別表 1 及び別表 2 参照

## 10. 留意事項

### 1) 試験法の概要

各農薬等を試料からアセトニトリルで抽出し、塩析で水を除いた後、オクタデシルシリル化シリカゲルミニカラム及びグラファイトカーボン/エチレンジアミン-N-プロピルシリル化シリカゲル積層ミニカラムで精製し、LC-MS 又は LC-MS/MS で定量及び確認する方法である。

## 11. 類型 C

## スルホキサフロル分析法(農産物)

### 1. 分析対象化合物

スルホキサフロル(各異性体の和)

### 2. 装置

液体クロマトグラフ・タンデム型質量分析計(LC-MS/MS)

### 3. 試薬、試液

スルホキサフロル : 分析用標準品

アセトニトリル : LC/MS 用、残留農薬試験用

アセトン : 残留農薬試験用

水 : PURELAB Flex System(Veolia Water Solutions & Technologies 製)で精製したもの

その他の試薬 : 特級

C18 ミニカラム : Intersep C18-C、1 g/6 mL(ジーエルサイエンス製)

PSA ミニカラム : Intersep Slim-J、500 mg(ジーエルサイエンス製)

### 4. 試験溶液の調製

#### 1)抽出

均一化した試料 20 g にアセトニトリル及び水(4 : 1, v/v)混液 100 mL を加え、60 分間振とうした後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物を 50 mL の同混液で洗い、同様にろ過する。得られたろ液を合わせて、同混液で正確に 200 mL とする。そのうちの 2 mL を取り、2%(v/v)ジエチレングリコール含有アセトン溶液 0.5 mL を添加し、40°C以下で減圧濃縮する。

#### 2)誘導体化、加水分解など

1)で得た濃縮液に 0.01 mol/L 水酸化ナトリウム溶液 4 mL を加えて混合し、密栓して 50°C で 30 分加水分解する。室温で放冷後、反応液に 0.25%(v/v)ギ酸溶液 1 mL を加え混合する。10 mg/mL(w/v)グルコシダーゼ水溶液 2 mL を加えて混合し、密栓して 50°C で 90 分加水分解し、室温で放冷する。

#### 3)精製

C18 ミニカラム及び PSA ミニカラムの連結カラムによる精製

C18 ミニカラムにアセトニトリル 5 mL 及び水 10 mL を順次注入し、流出液は捨てる。PSA ミニカラムにアセトニトリル 5 mL、水及びアセトニトリル(3 : 2, v/v)混液 5 mL を順次注入し、流出液は捨てる。4. 2)で得た溶液を C18 ミニカラムに注入して流出液は捨てる。水及びアセトニトリル(9 : 1, v/v)混液 10 mL で容器を洗浄し、洗浄液も C18 ミニカラムに注入して、流出液は捨てる。C18 ミニカラムの溶出口に PSA ミニカラムを連結し、水及びアセトニトリル(3 : 2, v/v)混液 8 mL を注入し、溶出液を回収する。同混液で 10 mL に定容し、試験溶液とする。

### 5. 検量線の作成

スルホキサフロル標準品をアセトニトリルに溶解し、10 µg/mL の標準原液を調製する。調製した標準原液をアセトニトリルで希釈して検量線用の標準液を数点調製し、それぞれ LC-MS/MS に注入し、ピーク面積法で検量線を作成する。

## 6. 定量

試験溶液を LC-MS/MS に注入し、5. の検量線を用いて含量を定量する。

## 7. 測定条件

(例)

HPLC ; 1200 HPLC(Agilent Technologies 製)

MS ; 6410 Triple Quad(Agilent Technologies 製)

カラム : Synergi Hydro-RP 8A、粒径 ; 4 µm、2.0 mm i.d.×150 mm (Phenomenex 製)

カラム温度 : 40 °C

移動相 : 移動相 A ; 0.1%酢酸

移動相 B ; 0.1%酢酸含有アセトニトリル(v/v)

グラジエント

プログラム :

時間(分)	0.0	0.5	13.0	17.0	STOP
移動相 A(%)	90	90	5	5	90
移動相 B(%)	10	10	95	95	10

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 10 µL

保持時間の目安 : スルホキサフロル ; 9.6 分

イオン化モード : ESI(+)

イオン検出

モニタリング

イオン :

	プリカーサーイオン ( <i>m/z</i> )	プロダクトイオン ( <i>m/z</i> )
スルホキサフロル	278.1	174.2

法 : MRM 法

## 8. 定量限界

0.01 ppm

## 9. 添加回収試験を実施した食品

ほうれんそう

## ジノテフラン試験法(農産物)

### 1. 分析対象化合物

ジノテフラン

### 2. 装置

紫外分光光度型検出器付き高速液体クロマトグラフ(HPLC-UV)

液体クロマトグラフ・質量分析計(LC/MS)

### 3. 試薬、試液

次に示すもの以外は、総則の3に示すものを用いる。

ジノテフラン標準品 本品はジノテフラン 99%以上を含み、融点は 107.5°Cである。

### 4. 試験溶液の調製

#### 1) 抽出

穀類、豆類及び種実類の場合は試料 10.0 g に水 20 mL を加え、2 時間放置する。

果実、野菜及びハーブの場合は試料 20.0 g を量り採る。

茶の場合は試料 5.00 g に水 20 mL を加え、2 時間放置する。

これにアセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物に、アセトニトリル 50 mL を加えてホモジナイズし、上記と同様にろ過する。得られたろ液を合わせて、アセトニトリルを加え正確に 200 mL とする。この 50 mL(茶の場合は 10 mL)を 40°C以下で約 5 mL まで濃縮する。

#### 2)精製

##### (1)多孔性ケイソウ土カラムクロマトグラフィー

1)で得られた溶液に水 10 mL を加え、多孔性ケイソウ土カラム(20 mL 保持用)に流し入れ、10 分間放置する。n-ヘキサン 100 mL を注入し、流出液は捨てる。次いで酢酸エチル 200 mL を注入し、溶出液を 40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物に酢酸エチル 5 mL を加えて溶かす。

##### (2)グラファイトカーボンカラムクロマトグラフィー

グラファイトカーボンミニカラム(500 mg)に酢酸エチル 5 mL を注入し、流出液は捨てる。このカラムに(1)で得られた溶液を注入した後、酢酸エチル 15 mL を注入する。全溶出液を 40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物に酢酸エチル 5 mL を加えて溶かす。

##### (3)中性アルミナカラムクロマトグラフィー

中性アルミナミニカラム(1,710 mg)に酢酸エチル 5 mL を注入し、流出液は捨てる。このカラムに(2)で得られた溶液を注入した後、酢酸エチル 15 mL を注入し、流出液は捨てる。次いでアセトン 20 mL を注入し、溶出液を 40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物を水に溶解し、穀類、豆類、種実類及び茶の場合は正確に 1 mL、果実、野菜及びハーブの場合は正確に 2 mL としたものを試験溶液とする。

## 5. 検量線の作成

ジノテフラン標準品の 0.025～0.5 mg/L 水溶液を数点調製し、それぞれ 40  $\mu$ L を HPLC に注入し、ピーク高法又はピーク面積法で検量線を作成する。

## 6. 定量

試験溶液 40  $\mu$ L を HPLC に注入し、5 の検量線でジノテフランの含量を求める。

## 7. 確認試験

LC/MS により確認する。

## 8. 測定条件

### 1) HPLC

検出器：UV(波長 270 nm)

カラム：オクタデシルシリル化シリカゲル(粒径 3～5  $\mu$ m)、内径 4.6 mm、長さ 150～250 mm

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：アセトニトリル及び水(1：9)混液

保持時間の目安：8 分

### 2) LC/MS

カラム：オクタデシルシリル化シリカゲル(粒径 6～5  $\mu$ m)、内径 2～2.1 mm、長さ 150 mm

カラム温度：40 $^{\circ}$ C

移動相：アセトニトリル及び 2 mmol/L 酢酸アンモニウム(1：9)混液

イオン化モード：ESI(+)

主なイオン( $m/z$ )：203

注入量：2  $\mu$ L

保持時間の目安：5 分

## 9. 定量限界

0.01 mg/kg(茶の場合は 0.1 mg/kg)

## 10. 留意事項

### 1) 試験法の概要

ジノテフランを試料からアセトニトリルで抽出し、多孔性ケイソウ土カラム、グラファイトカーボンミニカラム及び中性アルミナミニカラムにより精製した後、HPLC-UV で測定、LC/MS で確認する方法である。

### 2) 注意点

(1)抽出時、豆類等の試料が十分に分散しない場合には、水で膨潤させた試料にケイソウ土を加えた後、アセトニトリルを加えてホモジナイズし、抽出効率の向上を図る。

(2)夾雑成分の多い試料では HPLC 分析において、ジノテフラン溶出後に移動相を十分に流しカラム内に残存する夾雑物を溶出させた後に、次の分析を行う。

11. 参考文献

環境省告示第 35 号「ジノテフラン試験法」(平成 14 年 4 月 24 日)

12. 類型 C

令和3年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究

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・食品の輸出促進をするにあたり、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必要がある。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、残留物の特性に応じた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を収集し解析を行うために、研究課題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。

本年度は、スルホキサフロル、ブプロフェジンを同一の区に散布した稲からこめ油の製造、炊飯試験を行い、これら農薬の加工係数及び物質収支（マスバランス）の算出を行った。また、ジノテフラン、トルフェンピラドを別々の区に散布した荒茶から、飲料茶を淹れる際の農薬の加工係数及び物質収支の算出も行った。

研究協力者

渡邊 敬浩

国立医薬品食品衛生研究所

山田 友紀子

国立医薬品食品衛生研究所

中村 歩

一般財団法人 日本食品分析センター

渡邊 文子

一般財団法人 日本食品分析センター

築野 卓夫	築野食品工業株式会社
山中 崇	築野食品工業株式会社
小石 翔太	築野食品工業株式会社
加藤 拓	東京農業大学応用生物科学部
佐藤 安志	国立研究開発法人 農業・食品産業技術総合研究機構 植物防疫研究部門

## A. 研究目的

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。財務省の令和 2 年度貿易統計（令和 3 年 4 月 19 日）によると、輸出額は 83 兆 931 億円、輸入額は 84 兆 5652 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 4722 億の赤字に推計されている。貿易収支は 2 年ぶりの赤字になったものの、輸出額は 3 年ぶりの増加となっている。農林水産物の輸出額は 1.0 兆円、輸入額は 8.5 兆円で、純輸入額が 7.5 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 2 年 4 月に施行された「農林水産物及び食品の促進に関する法律」では、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、国内の農産物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。現状では、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のが現状である。

そこで本分担研究では、我が国からの輸出可能性は高いが OECD のガイドラインに加工係数の収載がない農産物の加工係数を算出することを目的とした。昨年度は我が国の主要農産品である米を原料とし、工業的に製造したこめ油と米の加工品として最も摂食量が多い炊飯米の加工係数とマスバランスの算出を行った。本年度は昨年度に引き続き、こめ油と炊飯米を試料としたが、より実用性の高いデータとするために化学的特性の異なる農薬を散布してインカード試料を作製し、加工係数とマスバランスの算出を行った。さらに、日本国内の主要農産品で輸出の可能性の高い飲料茶についても加工係数とマスバランスの算出を行った。

## B. 研究方法

### 【米加工試験】

#### こめ油の製造

本分担研究では、精密な暴露量推定に資する科学的データを得るために、研究

課題 1 で作製したインカード試料を用いて、こめ油製造時の薬剤のマスバランス並びに加工係数を算出する。昨年度のインカード試料は、FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議（以下、JMPR）に作物残留試験データが提出されており、農産品における残留濃度が高いと評価されている薬剤の中で脂溶性の高いエトフェンプロックス、水溶性の高いジノテフランの 2 剤を選択した。本年度も同様に脂溶性の高い薬剤としてブプロフェジンと水溶性の高い薬剤としてスルホキサフロルの 2 剤を選択した。ブプロフェジンの logPow は 4.8 であり、昨年度選択したエトフェンプロックス (logPow 6.9) より脂溶性が低い。また、スルホキサフロルの logPow は 0.8 であり、昨年度選択したジノテフラン (logPow -0.549) より水溶性が低い剤である。昨年度選択した剤より、脂溶性、水溶性とも低い化合物を選択した事により、一次加工製品からの食事暴露量評価の基礎的なデータになる事が期待できる。

圃場から稲の収穫、脱穀、脱稗までの工程は東京農業大学で実施した。工業的なこめ油の製造は、昨年度に引き続き築野食品工業株式会社に委託した。上記工程でインカード試料として 51.54 kg の玄米を得た。得られた玄米は東京農業大学から日本ハムに冷蔵で輸送され、一時保管した後こめ油の製造委託先である築野食品工業株式会社に冷蔵便で送付した。保管、輸送時の温度記録を表 1 に示した。

インカード試料である玄米を精米度合い 9% で精米し 4.67 kg の米糠を得た。玄米から米糠までの工程は 1 試験で実施し、得られた米糠を等量に分け、こめ油の製造工程は 2 試行で行った。こめ油の製造方法は、米糠に対して 5 倍量のヘキサンを加えて、数時間攪拌し米原油が溶解したヘキサン層を分取した。残った糠に対して当初糠の 3 分の 1 量に相当するヘキサンを加え、数時間攪拌後、米原油が溶解したヘキサン層を分取し、上記と合一した後にヘキサンを除去し、米原油を得た。得られた米原油に温水を加え混合しガム質を除去する脱ガム工程、ヘキサンを加えロウ分を除去する脱ロウ工程、水酸化ナトリウム処理による脱酸工程、酸性白土の処理による脱色工程及び 240 °C で 533 Pa 以下の状態で 2 時間水蒸気処理を行う脱臭工程を経てこめ油を精製した。本試験報告では市場に流通するこめ油に相当する試料を脱臭油と定義した。米加工試験のフローを図 1 に示した。本研究では、米の加工工程の中で玄米、精白米、糠、脱脂糠、米原油、脱臭油、精白米を試験対象とし、マスバランス及び加工係数の算出を行った。また、加工試験と同じ工程の市販原油、脱臭油を購入し、コントロール試料とした。

#### 炊飯試験

炊飯時の白米の研ぎ方は様々な方法があり、調査の結果一様に定義された方法はなかった。昨年度の研究で、株式会社

神明及び福井精米株式会社が推奨する 2 種の方法で白米を研ぎ、その方法によって加工係数に違いが生じるか検証した。その結果、白米の研ぎ方の違いが加工係数に与える影響はない事を確認した。従って、本年度は株式会社神明が推奨する方法で白米を研ぎ、家庭用の炊飯器で炊飯を行った。

株式会社神明の方法を以下に記す。炊飯釜に約 450 g (3 合) の米を入れ、水 1 L を加え 2~3 回手早くかき混ぜ、水を捨てた。この操作をさらに 2 回繰返した。最後に水を約 560 mL 加え、30 分間浸漬し、家庭用炊飯器の標準モードで炊飯を行った。炊飯米は、農薬試験の抽出に供する前に、1.15 倍の水を加え米粒が確認できなくなる程度まで粉碎操作を行った。

#### インカード試料の分析

農薬の分析は一般財団法人日本食品分析センターへ委託した。本研究で実施する試験方法の性能は、インカード試料栽培時に農薬散布区と非散布区の境界で栽培、収穫した玄米を試料（以下、額縁試料）として用いた。

#### **分析対象化合物**

分析対象化合物は、スルホキサフロル、ブプロフェジンとした。

#### **分析対象品目**

玄米、糠、脱脂糠、米原油、脱臭油、精白米及び炊飯米の 7 品目を分析対象品目とした（表 1）。

#### **【茶加工試験】**

#### 飲料茶の加工

本分担研究では、精密な暴露量推定に資する科学的データを得るために、米加工試験と同様に、研究課題 1 で作製したインカード試料を用いて、飲料茶を淹れる際の薬剤のマスバランス並びに加工係数を算出する。茶に投与した農薬は、FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議（以下、JMPR）に作物残留試験データが提出されており、農産品における残留濃度が高いと評価されている薬剤の中で脂溶性の高いトルフェンピラド（logPow 5.61）、水溶性の高いジノテフラン（logPow -0.549）の 2 剤を選択した。茶を淹れる工程は、試料の輸送から試験開始までの時間等を考慮し、研究協力者である日本食品分析センターへ委託した。

飲料茶の調製は 2 試行で行った。調製方法を以下に示す。インカード試料である荒茶を急須に 5 g 採取し、あらかじめ 90 °C に加温したイオン交換水 250 mL を茶葉が舞わないように静かに注いだ。お湯を注いだ急須を時計回りに 2 回転、反時計回りに 2 回転した後に、2 分間静置した。この浸漬液を全量回収し、飲料茶 1 とした。次いで、90 °C に加温したイオン交換水 100 mL を飲料茶 1 を採取した後の急須に注いだ。お湯を注いだ急須を時計回りに 2 回転、反時計回りに 2 回転した後に、2 分間静置し、浸漬液を全量回収したものを飲料茶 2 とした。飲料茶 2 を採

取した後の急須に残った茶殻を全量回収したものを、茶殻試料と定義した。加工試験のフローは図2に示した。

### 分析対象化合物

分析対象化合物は、ジノテフラン、トルフェンピラドとした。

### 分析対象品目

荒茶、飲料茶1、飲料茶2及び茶殻の4品目を分析対象とした(表1)。

#### 【農薬の測定】

### 試験方法の性能評価

試験法の性能要求事項は、LOQが0.01 mg/kg以下であること、添加回収率が70～120%の範囲内であること及び併行精度が20%未満であることを確認し、試験法としての妥当性を評価する。飲料茶の試験法については、荒茶の定量下限の1/100の濃度を担保することを確認し、妥当性を評価する。

### 標準品

分析には以下の標準品を使用した。

スルホキサフロル (Sulfoxaflo) 標準品：純度99.9% (林純薬工業製)

ブプロフェジン (Buprofezin) 標準品：純度99.4% (富士フィルム和光純薬製)

ジノテフラン標準品 (Dinotefuran)：純度99.8% (富士フィルム和光純薬製)

トルフェンピラド標準品 (Tolfenpyrad)：純度99.7% (林純薬工業製)

### 試薬

アセトン、アセトニトリル、ヘキサンは関東化学株式会社製の残留農薬試験用、メタノールは関東化学株式会社製の高速液体クロマトグラフ用を使用した。塩化ナトリウム、酢酸アンモニウムは関東化学株式会社製の特級を使用した。InertSep C18 (1 g)、InertSep GC-e (250 mg)、InertSep k-solute 5 mL用、InertSep Slim-J C18-C (500 mg) はジーエルサイエンス株式会社製を使用した。

### 試液の調製方法

ヘキサン飽和アセトニトリルは、アセトニトリル約500 mLとヘキサン約100 mLを混合し、5分間振とう後静置してアセトニトリル層を分取、又は同割合で調製した。

水及びメタノールの混液(9:1)は、メタノール900 mLと水100 mLを混合、又は同割合で混合した。1 mol/L酢酸アンモニウム溶液は、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は、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、調製した。

### 標準溶液の調製方法

#### 標準原液調製法

スルホキサフロル標準品10 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、超音波処理をしながら溶解した後に定容し、これをスルホキサフロル標準原液(200 mg/L)とした。ブプロフェジン標準品25 mgを精密に量り、以下同様に調製し、ブプロフェジン標準原液(500 mg/L)とした。ジノテフラン

標準品 25 mg を精密に量り、以下同様に調製し、ジノテフラン標準原液（500 mg/L）とした。トルフェンピラド標準品 25 mg を精密に量り、以下同様に調製し、トルフェンピラド標準原液（500 mg/L）とした。

#### 測定用標準溶液調製法

米加工試験の標準溶液として、200 mg/L のスルホキサフロル標準原液 2.5 mL、500 mg/L のブプロフェジン標準原液 1 mL を 20 mL の全量フラスコに測り取り、アセトニトリルを用いて定容したものを 25 mg/L スルホキサフロル／ブプロフェジン混合標準溶液を調製し、適宜希釈し定量用の標準溶液とした。標準溶液の濃度は表 2 に示した。

茶加工試験の標準溶液として、500 mg/L のジノテフラン標準原液 1 mL、500 mg/L のトルフェンピラド標準原液 1 mL を 20 mL の全量フラスコに測り取り、アセトニトリルを用いて定容したものを 25 mg/L ジノテフラン／トルフェンピラド混合標準溶液を調製し、適宜希釈し定量用の標準溶液とした。標準溶液の濃度は表 3 に示した。

#### 試験溶液の調製

米加工品の試験溶液は、試料に応じて 5 種の調製方法を行った。一例として玄米の調製方法を以下に示す。玄米 10.0 g を採取し、水 20 mL を加え 30 分間放置した。その後、アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズ後吸引ろ過をした。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、再度ホモジナイズし、吸引ろ過をした。得られたろ液を合一し、アセトニトリル

で 200 mL に定容した。これを 1 mL 分取し、減圧濃縮、窒素乾固した残留物を 20 mL のメタノールで再溶解したものを、LC-MS/MS による測定に供した。その他米加工品の試験溶液の調製方法は図 3, 4, 5, 6, 7 に示した。

茶加工試験の試験溶液は、試料及び対象化合物に応じて 4 種の調製方法を行った。一例として荒茶の調製方法を以下に示す。試料 5.0 g を採取し、水 20 mL を加え 30 分間放置した。その後、アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズ後吸引ろ過をした。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、再度ホモジナイズし、吸引ろ過した。得られたろ液を合一し、アセトニトリルを加えて正確に 200 mL に定容した。これを、LC-MS/MS に供する試験溶液とした。茶加工品の試験溶液の調製方法は図 8, 9, 10 に示した。

#### LC-MS/MS による測定条件

機種：LC 部；Nexera X2（LC-30AD）

MS 部；LCMS-8050

解析ソフト：LabSolutions LCMS

（以上、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株式会社製）

オープン温度：40 °C

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（50：50）

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：イオン化法、モニターイオン等の詳細は表 4 に示す。

#### C. D. 結果及び考察

##### 保管設備及び試料輸送時の温度モニタリング

研究課題 1 で作製したインカード試料及び加工を行った試料は試験開始まで日本ハム（株）中央研究所にて保管した。保管を開始した 2021 年 9 月 1 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。温度記録計は株式会社シロ産業の MI1TP-251-FRM を用いた。試料保管時の温度記録は表 1 に示す。保存期間中の最も高い温度は-18.21 °C、最も低い温度は-20.62 °Cであり、試料保管時の温度は問題ない事を確認した。試料の輸送は宅急便（ヤマト運輸株式会社）の冷蔵便もしくは冷凍便を利用した。試料輸送時の箱に温度記録計を同梱し、輸送温度のモニタリングを行ったところ、輸送時においても既定の温度範囲内であることを確認した。以上より、いずれの試料とも輸送、保管時に試料が毀損するような条件にはなっておらず、適切な試料管理が実施できていることを確認した。

##### こめ油の製造及び炊飯試験

本研究では OECD のガイドラインに則り、工業的に製造したこめ油の加工係数の算出並びに製造過程でのマスバランスを算出することを目的としている。従っ

て、こめ油の大手製造企業である築野食品工業株式会社に玄米から脱臭油の製造を委託した。製造方法は米糠からヘキサンをを用いて米原油の抽出を行う。その後、米原油を温水処理してガム層を除去し脱ガム油を得、次にヘキサンを用いて脱ロウ処理を行い、脱ロウ油を得る。得られた脱ロウ油に水酸化ナトリウム処理を施し、脱酸油を得、酸性白土で処理をして脱色油を得る。最後に 533 Pa の減圧下で 240 °C の水蒸気処理を 2 時間行い、脱臭油を得るという工程でこめ油の製造を行った。図 1 で示す各工程の試料重量とその農薬濃度を測定した。玄米 51.54 kg から精米を行い米糠 4.67 kg と白米 46.85 kg を得た。白米は炊飯試験に供するまで冷凍庫で保管をした。得られた米糠から 200 g を分析用にサンプリングし、残りの米糠から米原油の製造工程を 2 試行実施した。1 試行目は、2.10 kg の米糠から 1.66 kg の米原油を得、さらにこの原油から 380 g の脱臭油を得た。2 試行目は、2.10 kg の米糠から 1.69 kg の米原油を得、この原油から 378 g の脱臭油を得た。

農林水産省食料・農業・農村政策審議会食糧部会において纏められた資料「米をめぐる関係資料」（令和 2 年 7 月 30 日）において、国内の米の消費は 67.3 % が家庭内消費であると調査されていることから、昨年度と同様に炊飯米の加工試験は家庭用炊飯器を用いて行った。米の研ぎ方は、株式会社神明が推奨する方法で 2

試行の炊飯試験を実施した。1 試行目は、0.45 kg の精白米から 1.14 kg の炊飯米が得られ、2 試行目は、0.45 kg の精白米から 1.14 kg の炊飯米を得た。コントロール区の米の砥ぎ方も試験区同様、株式会社神明が推奨する方法で実施し、0.45 kg の精白米から 1.15 kg の炊飯米を得た。試験区による収量の違い、試行回数による収量の違いは無かった。

#### 飲料茶の加工試験

飲料茶の調製は 2 試行で行った。研究方法 飲料茶の加工に従って、荒茶から飲料茶を淹れた結果、1 試行目の飲料茶 1 は 222 g、飲料茶 2 は 97.1、茶殻は 23.7 g であり、2 試行目の飲料茶 1 は 224 g、飲料茶 2 は 95.4、茶殻は 23.8 g であった。試行回数による収量の違いは確認されなかった。

#### 試験方法の性能評価

表 2 で示した混合標準溶液と試験溶液の調製方法の項で示した抽出方法から、本研究で実施するスルホキサフロル及びブプロフェジンの定量下限は、玄米で 0.08 mg/kg、糠、脱脂糠及び精白米で 0.01 mg/kg、炊飯米で 0.008 mg/kg であった。ジノテフラン及びトルフェンピラドの定量下限は、荒茶で 0.8 mg/kg、飲料茶で 0.0001 mg、茶殻で 0.01 mg/kg であった。

米加工試験の添加回収試験は 3 試行実施した。添加濃度を表 5-1 に、添加回収試験の結果を表 5-2、5-3 に示した。併行精

度はスルホキサフロルでは炊飯米で最も大きく 5.0%であった。ブプロフェジンでは脱脂糠で最も大きく 3.9%であった。添加回収率は、スルホキサフロルでは 96.5 ~ 114%、ブプロフェジンでは 86.9 ~ 104%と薬剤、試料いずれの組合せにおいても性能評価要件を満たしていた。茶加工試験のは荒茶で 6 試行、飲料茶および茶殻で 3 試行実施した。添加濃度を表 6-1 に添加回収試験の結果を表 6-2、6-3 に示した。併行精度はジノテフランでは荒茶で最も大きく 2.0%であった。トルフェンピラドでは荒茶で最も大きく 3.4%であった。添加回収率は、ジノテフランでは 96.5 ~ 105%、ブプロフェジンでは 86.2 ~ 108%と薬剤、試料いずれの組合せにおいても性能評価要件を満たしていた。

以上より、開発された方法は本研究に用いる分析法として妥当であると評価した。

#### こめ油及び炊飯米の加工係数とマスバランス

日本国の主要農産物である米を試料として、昨年度同様加工試験を実施した。散布する剤は、FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議（以下、JMPR）に作物残留試験データが提出されており、農産品における残留濃度が高いと評価されている薬剤の中で水溶性の高いスルホキサフロル、脂溶性の高いブプロフェジンの 2 種の薬剤を選択し、インカード試料の作製を行

った。インカード試料からの一次加工産品は脱臭油及び炊飯米とした。玄米から糠までの工程は 1 試行で行い、糠から脱臭油まで並びに精白米から炊飯米までの工程については 2 試行で行った。散布した薬剤の加工工程での挙動を確認するため各工程で得られた試料の収量とその試料の分析値を乗じて得た薬剤量をマスバランスとして算出した。さらに、加工品による精密な暴露量の推定を行うために玄米を RAC (raw agricultural commodities) として、脱臭油製造時の加工係数、炊飯試験時の加工係数を算出した。加工の工程で分析に供する試料をサンプリングしたので、マスバランスの算出にあたっては、サンプリングによる減少分を考慮して計算を行った。計算の際は、糠、精白米からの加工工程における工程収率を根拠とした。炊飯米のマスバランスは得られた精白米を全て炊飯したと仮定し、計算した。マスバランスの算出結果は表 8-1、8-2 に、加工係数は表 9-1、9-2 に示した。

精米工程を経た糠と白米の結果から水溶性のスルホキサフロル ( $\log Pow$  0.8) は約 60%が精白米に移行し、糠には 28%が移行することが示された。また、脂溶性のブプロフェジン ( $\log Pow$  4.8) は約 24%が精白米に移行し、糠には約 65%が移行することが示された。昨年実施したジノテフラン ( $\log Pow$  -0.549) は約 90%が精白米に移行していたこととあわせて考察すると、それぞれの剤は分配係数から推

定される通りに移行しており、理にかなったインカード試料が調製できていることが確認された。炊飯の工程でスルホキサフロルは 88.4%、ブプロフェジンは 41.6%にマスバランスが減少していた。JMPR の報告書には使用した 2 剤の加水分解安定性について、スルホキサフロルは 25 °C、pH 7 で安定、ブプロフェジンは 25 °C、pH 7 で推定半減期 (DT50) : 378 日と記載されている。高温、高圧で炊飯したことによる分解の傾向は JMPR の報告書の記載内容とも相関がとれていると考察された。こめ油の加工試験では水溶性のスルホキサフロルは米原油へ 1.5%程度しか移行せず、脱臭油から検出はされなかった。これは本剤が水溶性であることと一致した結果であった。一方、脂溶性のブプロフェジンは糠から米原油に全量移行したが、脱臭油では定量下限未満であった。原油から脱臭油への製造に必要な減圧下で 240 °C 処理という特殊な条件下で加水分解されたものと推察された。

米加工試験の加工係数は炊飯米でスルホキサフロルが 0.22、ブプロフェジンが 0.040 であった。脱臭油では 2 剤とも定量下限値以下であったことから加工係数の算出はできなかった。本研究において炊飯米のスルホキサフロル及びブプロフェジンの加工係数を示せたことは、加工品を通じた暴露量の推定を行う上での基礎的なデータになるものと考えられる。

## 茶加工試験の加工係数とマスバランス

輸出可能性が高く日本国内でも消費量の多い飲料茶について、マスバランス及び加工係数の算出を行った。インカード試料を作製する際に投与する剤として水溶性の高いジノテフラン、脂溶性の高いトルフェンピラドの2剤を選択した。加工試験は荒茶を原料として一煎目の茶（飲料茶1）、二煎目の茶（飲料茶2）及び茶殻とした。荒茶から飲料茶2までの工程を2試行で行い、それぞれの試料を分析した。茶殻のみ試行1の試料を分析した。試料の収量とその試料の分析値を乗じて得た薬剤量をマスバランスとして算出した。さらに、飲料茶1、飲料茶2の加工係数を算出した（表11-1, 11-2, 12-1, 12-2）。

水溶性のジノテフラン（logPow -0.549）は、約40%が飲料茶1に約20%が飲料茶2に移行した。茶殻には約43%が移行した。脂溶性のトルフェンピラド（logPow 5.61）は約0.004%が飲料茶1に、約0.003%が飲料茶2に移行した。茶殻には約85%が移行した。ジノテフランのマスバランスの合計は1.04、トルフェンピラドのマスバランスの合計は0.86と計算され、両剤とも加工による分解を受けなかった。2試行実施した茶加工試験の加工係数はジノテフランが飲料茶1で0.0095, 0.0083、飲料茶2で0.010, 0.012であり、トルフェンピラドが飲料茶1で0.000087, 0.0000994、飲料茶2で0.00015, 0.00012

であった。本試験では、茶を淹れて一般的に飲まれる状態のものを飲料茶として定義しているため、加工係数としては小さい数字になっている。

本年度は新規に茶の加工試験を行ったことに加えて、米加工試験においてはインカード試料を作製する際に投与する剤を変更し、昨年と同様の加工試験を行った。1種の加工試験について複数の薬剤の挙動を考察したことから、本研究の最終的な目的である国産農産品の輸出促進に繋がるデータを取得できたものとする。今後も引き続き輸出可能性の高い農産加工品と農薬の組合せを模索し検討を重ね、精緻な研究を遂行していく必要がある。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

表 1 試験試料一覧

試料名	加工／調製		加工機関から保管機関への輸送			保管				保管機関から試験機関への輸送			試験実施機関
	実施機関	期間	期間	最低温度	最高温度	機関	期間	最低温度	最高温度	期間	最高温度	最低温度	
玄米	東京農業大学	2021/8/23-8/31	2021/8/31-9/1	5.4	5.9	日本ハム株式会社	2021/9/1-11/15	-20.62	-18.24	2021/11/15-11/16	-11.1	-18.3	日本食品分析センター
糖	築野食品工業株式会社	2021/10/12-10/21	2021/10/22-10/25	-19.8	-12.2	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/16	-20.55	-18.24	2021/11/16-11/17	温度記録なし (冷凍便)	温度記録なし (冷凍便)	日本食品分析センター
脱脂糖	築野食品工業株式会社	2021/10/12-10/21	2021/10/22-10/25	-19.8	-12.2	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/15	-20.55	-18.24	2021/11/15-11/16	-11.1	-18.3	日本食品分析センター
原油	築野食品工業株式会社	2021/10/12-10/21	2021/10/22-10/25	-19.8	-12.2	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/15	-20.55	-18.24	2021/11/15-11/16	-11.1	-18.3	日本食品分析センター
脱臭油	築野食品工業株式会社	2021/10/12-10/21	2021/10/22-10/25	-19.8	-12.2	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/15	-20.55	-18.24	2021/11/15-11/16	-11.1	-18.3	日本食品分析センター
精白米	築野食品工業株式会社	2021/10/12-10/21	2021/10/22-10/25	-19.8	-12.2	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/15	-20.55	-18.24	2021/11/15-11/16	-11.1	-18.3	日本食品分析センター
炊飯米	日本ハム株式会社	2022/1/10	輸送なし	-	-	日本ハム株式会社	2022/1/10-1/11	-20.16	-18.21	2022/1/11-1/12	-8.3	-17.2	日本食品分析センター
荒茶	食品総合研究所	6/29完了	2021/9/6-9/7	温度記録なし (冷凍便)	温度記録なし (冷凍便)	日本ハム株式会社	2021/9/7-9/13	-20.51	-18.32	2021/9/13-9/14	温度記録なし (冷凍便)	温度記録なし (冷凍便)	日本食品分析センター
飲料茶	日本食品分析センター	9/14-	輸送なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	日本食品分析センター
茶殻	日本食品分析センター	9/14-	輸送なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	日本食品分析センター

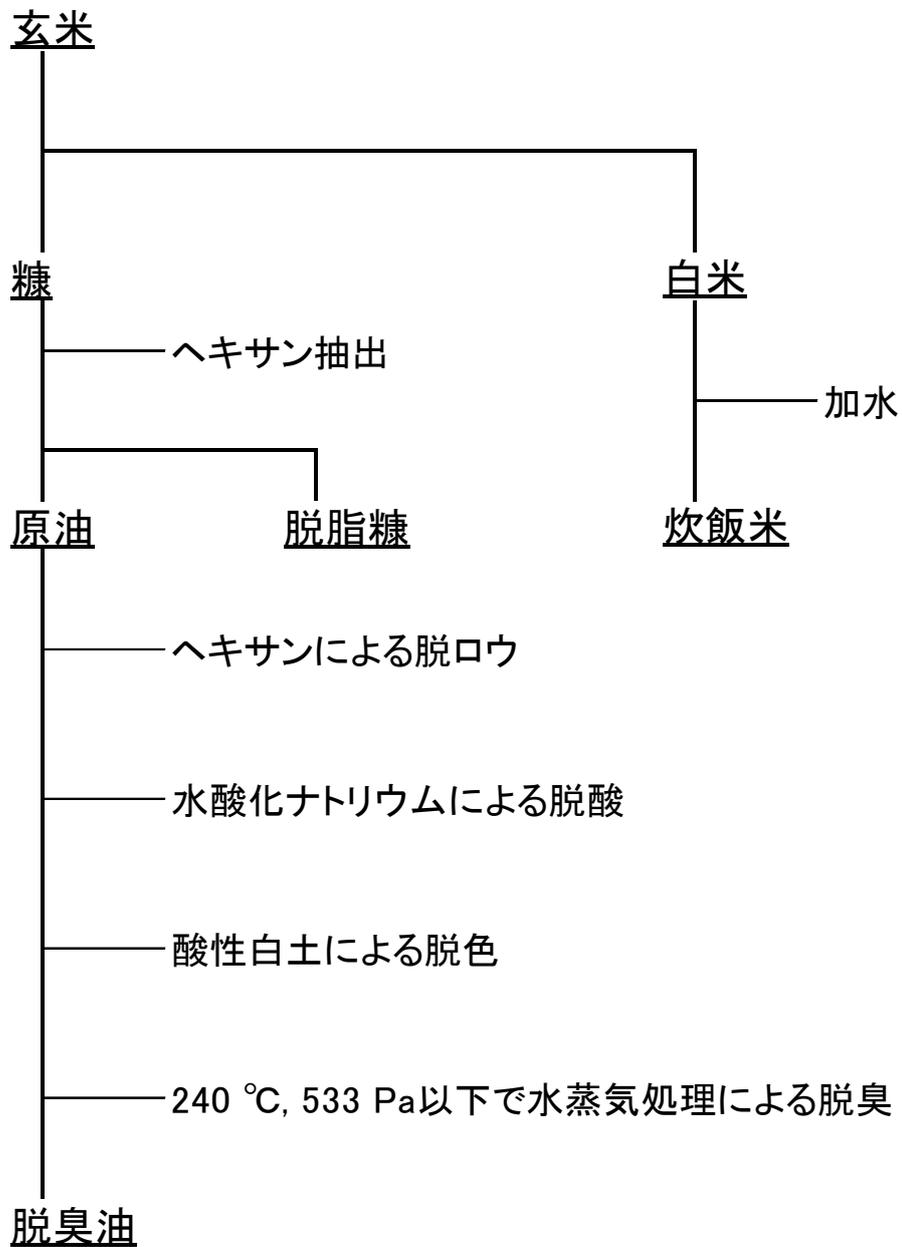


図 1 米加工試験のフロー

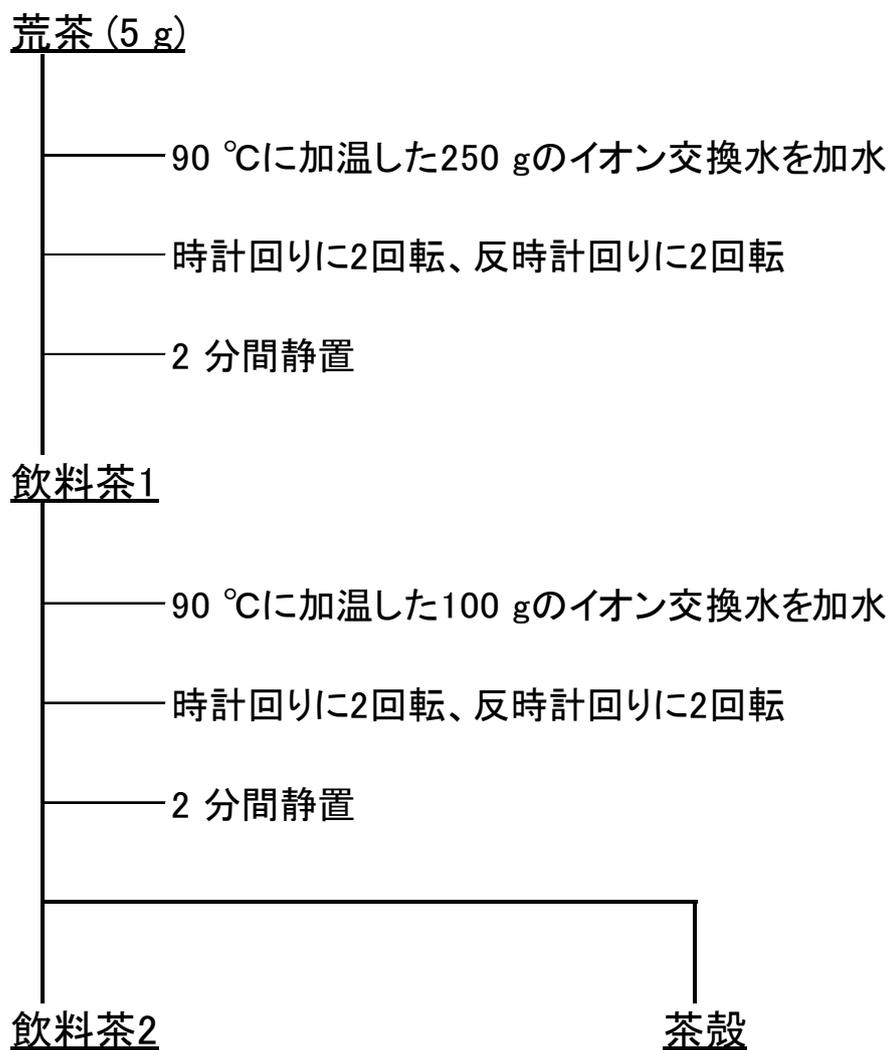


図 2 飲料茶加工試験のフロー

表2 スルホキサフロル、ブプロフェジン混合標準溶液

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	0.04	1 mg/L	1	25
標準溶液 B	0.008	標準溶液 A	4	20
標準溶液 C	0.006	標準溶液 A	3	20
標準溶液 D	0.004	標準溶液 A	2	20
標準溶液 E	0.002	標準溶液 A	1	20
標準溶液 F	0.0008	標準溶液 B	1	10
標準溶液 G	0.0006	標準溶液 C	1	10
標準溶液 H	0.0004	標準溶液 D	1	10
標準溶液 I	0.0002	標準溶液 E	1	10
標準溶液 J	0.0001	標準溶液 E	1	20
標準溶液 K	0.00004	標準溶液 H	1	10

[調製溶媒：メタノール]

表3 ジノテフラン、トルフェンピラド混合標準溶液

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	0.04	1 mg/L	1	25
標準溶液 B	0.01	標準溶液 A	5	20
標準溶液 C	0.008	標準溶液 A	4	20
標準溶液 D	0.006	標準溶液 A	3	20
標準溶液 E	0.004	標準溶液 A	2	20
標準溶液 F	0.002	標準溶液 A	1	20
標準溶液 G	0.001	標準溶液 B	2	20
標準溶液 H	0.0008	標準溶液 C	2	20
標準溶液 I	0.0006	標準溶液 D	2	20
標準溶液 J	0.0004	標準溶液 E	2	20
標準溶液 K	0.0002	標準溶液 F	2	20
標準溶液 L	0.0001	標準溶液 F	1	20
標準溶液 M	0.00004	標準溶液 J	1	10

[調製溶媒：メタノール]

①スルホキサフロル及びブプロフェジン

a. 玄米

試料10.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトニトリル100 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

ろ紙上の残留物にアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

得られたろ液を合わせアセトニトリルで200 mLに定容

1 mL (0.05 g相当) 分取、減圧濃縮、窒素乾固

残留物

メタノールで20 mL定容

LC-MS/MS注入

図3 玄米のスルホキサフロル及びブプロフェジンに対する試験溶液の調製法

b. 糠及び脱脂糠試験法

試料2.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトニトリル100 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

ろ紙上の残留物にアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

得られたろ液を合わせアセトニトリルで200 mLに定容

※

スルホキサフロル

※InertSep C18 (1 g)

(カラムを予め、メタノール5 mL、水5 mLで洗浄)

20 mL (試料0.2 g相当) 分取、約2 mLまで減圧濃縮

水20 mLを加え負荷、洗浄

水及びメタノールの混液 (9:1) 10 mL洗浄

メタノール10 mLで溶出

溶出液

メタノールで10 mL定容

LC-MS/MS注入

ブプロフェジン

※InertSep K-solute (5 mL用)

10 mL (試料0.1 g相当) 分取、約1 mLまで減圧濃縮

水2 mL、塩化ナトリウム1 gを加え負荷、5分間放置

ヘキサン40 mLで溶出、減圧濃縮、窒素乾固

残留物

メタノールで5 mL定容

LC-MS/MS注入

図4 糠及び脱脂糠のスルホキサフロル及びブプロフェジンに対する試験溶液の調製法

c. 米原油及び脱臭油

試料1.0 g採取

アセトン50 mLを加え1分間超音波照射、10分間振とう  
綿栓ろ過、アセトンで100 mL定容

抽出液

4 mL (試料0.04 g相当) 分取  
減圧濃縮

残留物

ヘキサン30 mL及びヘキサン飽和アセトニトリル30 mLを加え  
5分間振とう

アセトニトリル層

ヘキサン層

ヘキサン飽和アセトニトリル30 mL  
5分間振とう

アセトニトリル層

ヘキサン層

減圧濃縮、窒素乾固

残留物

メタノールで2 mL定容

LC-MS/MS注入

図 5 米原油及び脱臭油のスルホキサフロル及びブプロフェジンに対する試験溶液の調製法

d. 精白米

試料10.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトニトリル100 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

ろ紙上の残留物にアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過  
得られたろ液を合わせアセトニトリルで200 mLに定容

1 mL (0.05 g相当) 分取、減圧濃縮、窒素乾固

残留物

メタノールで2.5 mL定容

LC-MS/MS注入

図6 精白米のスルホキサフロル及びブプロフェジンに対する試験溶液の調製法

e. 炊飯米

試料21.6 g (10 g相当) 採取

アセトニトリル100 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

ろ紙上の残留物にアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過  
得られたろ液を合わせアセトニトリルで200 mLに定容

1 mL (0.05 g相当) 分取、減圧濃縮、窒素乾固

残留物

メタノールで2 mL定容

LC-MS/MS注入

図7 炊飯米のスルホキサフロル及びブプロフェジンに対する試験溶液の調製法

a 荒茶試験法

試料5.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトニトリル100 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

ろ紙上の残留物にアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過

得られたろ液を合わせアセトニトリルで200 mLに定容

4 mL分取、メタノールで25 mL定容

希釈

1 mL分取、メタノールで10 mL定容

LC-MS/MS注入

図 8 荒茶のジノテフラン及びトルフェンピラドに対する試験溶液の調製法

b-1 飲料茶試験法

試料4.0 g採取

InertSep GC-e (250 mg)

(カラムを予め、アセトニトリル5 mL、水5 mLで洗浄)

全量負荷、洗浄

アセトニトリル10 mLで溶出

減圧濃縮、窒素乾固

残留物

メタノールで2 mL定容

LC-MS/MS注入

図 9-1 飲料茶のジノテフランに対する試験溶液の調製法

b-2 飲料茶試験法

試料10.0 g採取

InertSep Slim-J C18 (500 mg)

(カラムを予め、メタノール5 mL、水5 mLで洗浄)

全量負荷、洗浄

メタノール10 mLで溶出

溶出液

メタノールで10 mL定容

LC-MS/MS注入

図 9-2 飲料茶のトルフェンピラドに対する試験溶液の調製法

c 茶殻試験法

試料5.0 g採取

アセトニトリル100 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過  
ろ紙上の残留物にアセトニトリル50 mLを加えホモジナイズ後、吸引ろ過  
得られたろ液を合わせアセトニトリルで200 mLに定容

InertSep Slim-J C18 (500 mg)

(カラムを予め、メタノール5 mL、水5 mLで洗浄)  
8 mL (試料0.2 g相当) 分取、減圧濃縮  
メタノール10 mLで負荷、溶出

溶出液

メタノールで10 mL定容

LC-MS/MS注入

図 10 ジノテフラン及びトルフェンピラドの茶殻に対する試験溶液の調製法

表 4-1 スルホキサフロルの測定条件

	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)
スルホキサフロル	ESI (-)	276	213	14	10	3.6

表 4-2 ブプロフェジンの測定条件

	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)
ブプロフェジン	ESI (+)	306	116	-13	-17	7.2

表 4-3 ジノテフランの測定条件

	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)
ジノテフラン	ESI (+)	203	113	-14	-12	6.0

表 4-4 トルフェンピラドの測定条件

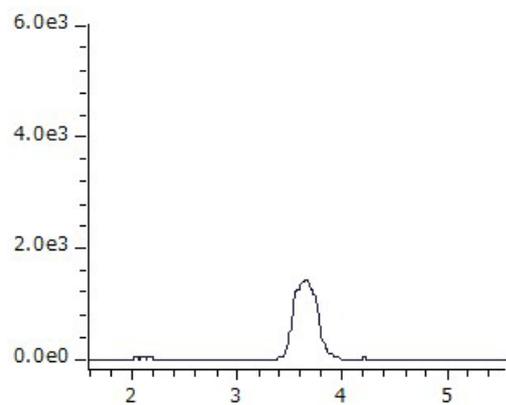
	イオン化法	プレカーサーイオン ( <i>m/z</i> )	プロダクトイオン ( <i>m/z</i> )	Q1 Pre Bias (V)	CE (eV)	保持時間の 目安 (分)
トルフェンピラド	ESI (+)	384	197	-11	-26	6.9

スルホキサフロル標準溶液

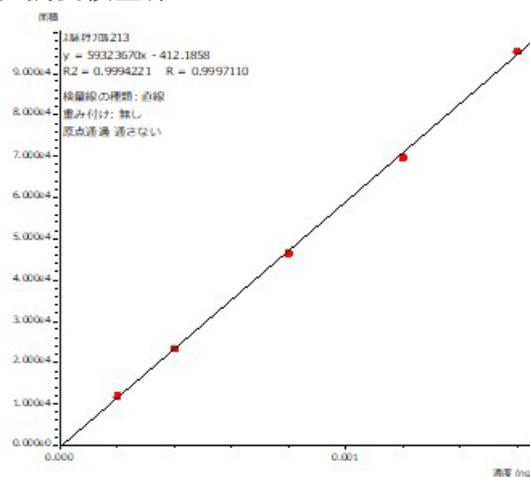
0.0002 mg/L

Q 276.05 > 213.05 (-)

1.42e3



低濃度検量線

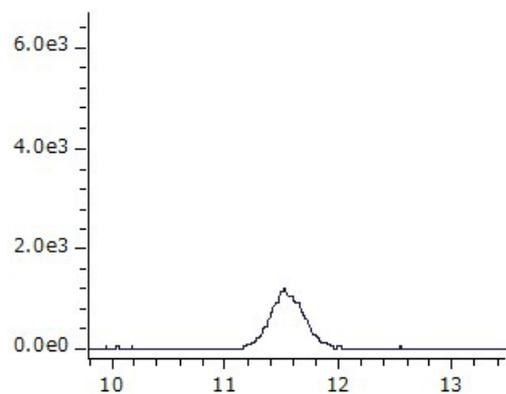


ブプロフェジン標準溶液

0.0001 mg/L

Q 306.16 > 116.05 (+)

1.19e3



低濃度検量線

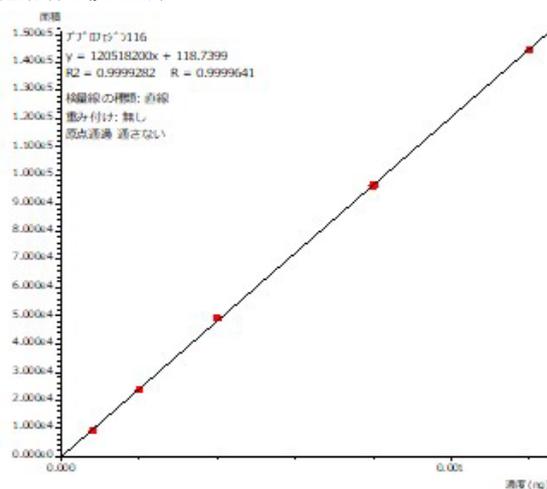


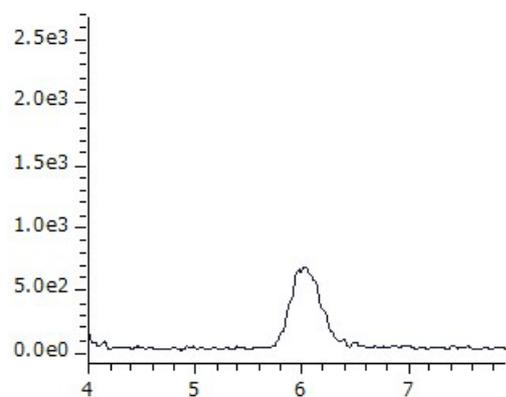
図 11-1 クロマトグラムと検量線の一例

ジノテフラン標準溶液

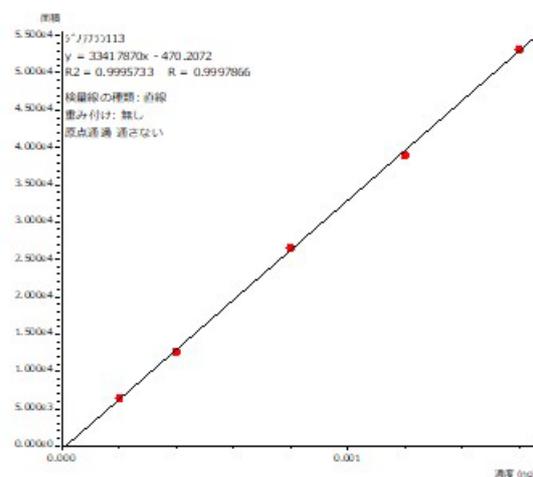
0.0002 mg/L

Q 203.11>113.25 (+)

6.83e2



低濃度検量線

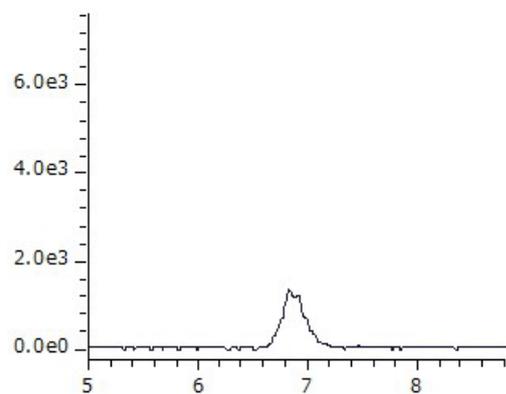


トルフェンピラド標準溶液

0.0001 mg/L

Q 384.15>197.10 (+)

1.35e3



低濃度検量線

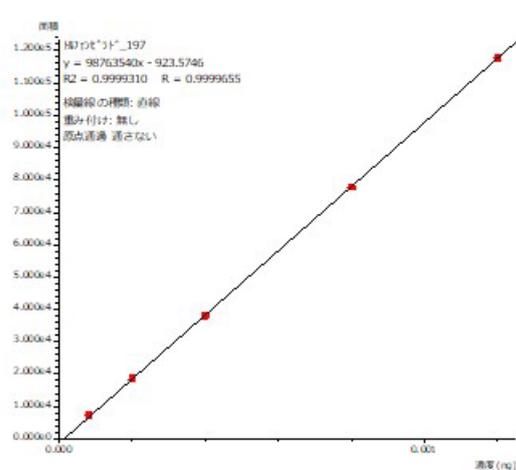


図 11-2 クロマトグラムと検量線の一例

表 5-1 米加工試験への添加回収試験における添加濃度一覧

試料名	糠	脱脂糠	米原油	脱臭油	精白米	炊飯米
スルホキサフロル	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.008
ブプロフェジン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.008

表 5-2 スルホキサフロルの添加回収試験

試料名	糠		脱脂糠		米原油		脱臭油		精白米		炊飯米	
	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率
無添加	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
添加1	0.00996	99.6	0.00965	96.5	0.0103	103.0	0.0109	109.0	0.0105	105.0	0.00914	114.3
添加2	0.00989	98.9	0.00977	97.7	0.0106	106.0	0.0105	105.0	0.0102	102.0	0.00856	107.0
添加3	0.00993	99.3	0.01000	100.0	0.0108	108.0	0.0105	105.0	0.0104	104.0	0.00830	103.8
平均	0.00993	99.3	0.00981	98.1	0.0106	105.7	0.0106	106.3	0.0104	103.7	0.00867	108.3
RSD(%)	0.4	-	1.8	-	2.4	-	2.2	-	1.5	-	5.0	-

表 5-3 ブプロフェジンの添加回収試験

試料名	糠		脱脂糠		米原油		脱臭油		精白米		炊飯米	
	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率
無添加	0.0040	-	0.0019	-	0.0046	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
添加1	0.01300	90.0	0.01000	81.0	0.0134	88.0	0.0099	99.0	0.0101	101.0	0.00719	89.9
添加2	0.01300	90.0	0.01030	84.0	0.0134	88.0	0.0100	100.0	0.0099	99.0	0.00736	92.0
添加3	0.01280	88.0	0.01080	89.0	0.0133	87.0	0.0101	101.0	0.0104	104.0	0.00695	86.9
平均	0.01293	89.3	0.01037	84.7	0.0134	87.7	0.0100	100.0	0.0101	101.3	0.00717	89.6
RSD(%)	0.9	-	3.9	-	0.4	-	1.0	-	2.5	-	2.9	-

表 6-1 茶加工試料への添加回収試験における添加濃度一覧

試料名	荒茶	飲料茶1	飲料茶2	茶殻
ジノテフラン	1.00	0.0001	0.0001	0.01
トルフェンピラド	1.00	0.0001	0.0001	0.01

表 6-2 ジノテフランの添加回収試験

試料名	荒茶		飲料茶1		飲料茶2		茶殻	
	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率
無添加	< LOQ		< LOQ		< LOQ		< LOQ	
添加1	1.014	101	0.0000965	96.5	0.0000992	99.2	0.0100	100
添加2	1.008	101	0.0000974	97.4	0.0000982	98.2	0.00999	99.9
添加3	1.024	102	-	-	-	-	-	-
添加4	0.993	99.3	-	-	-	-	-	-
添加5	1.083	108	-	-	-	-	-	-
添加6	0.987	98.7	-	-	-	-	-	-
平均	1.018	102	0.0000970	97.0	0.0000987	98.7	0.0100	100
RSD(%)	3.4		0.7		0.7		0.1	

表 6-3 トルフェンピラドの添加回収試験

試料名	荒茶		飲料茶1		飲料茶2		茶殻	
	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率	測定値	回収率
無添加	< LOQ		< LOQ		< LOQ		< LOQ	
添加1	1.008	101	0.0000965	96.5	0.0000992	99.2	0.0100	100
添加2	1.019	102	0.0000974	97.4	0.0000982	98.2	0.00999	99.9
添加3	1.010	101	-	-	-	-	-	-
添加4	1.035	104	-	-	-	-	-	-
添加5	0.995	99.5	-	-	-	-	-	-
添加6	1.051	105	-	-	-	-	-	-
平均	1.020	102	0.0000970	97.0	0.0000987	98.7	0.0100	100
RSD(%)	2.0		0.7		0.7		0.1	

表 7-1 米加工試験のスルホキサフロルの測定結果一覧

	玄米	糠	脱脂糠		米原油		脱臭油		精白米	炊飯米	
			試行1	試行2	試行1	試行2	試行1	試行2		試行1	試行2
①	0.402	1.24	1.56	1.51	0.0986	0.112	< LOQ	< LOQ	0.277	0.0937	0.0849
②	0.422	1.26	1.58	1.51	0.102	0.118	< LOQ	< LOQ	0.280	0.0964	0.0895
③	0.397	1.27	1.53	1.50	0.101	0.115	< LOQ	< LOQ	0.273	0.0946	0.0935
④	0.400	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
⑤	0.399	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
⑥	0.396	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平均	0.403	1.26	1.56	1.51	0.101	0.115	-	-	0.277	0.0949	0.0893
RSD	2.4	1.2	1.6	0.4	1.7	2.6	-	-	1.3	1.4	4.8

表 7-2 米加工試験のブプロフェジンの測定結果一覧

	玄米	糠	脱脂糠		米原油		脱臭油		精白米	炊飯米	
			試行1	試行2	試行1	試行2	試行1	試行2		試行1	試行2
①	0.201	1.43	0.163	0.151	8.59	8.31	< LOQ	< LOQ	0.052	0.00822	0.00843
②	0.217	1.55	0.155	0.150	8.73	8.85	< LOQ	< LOQ	0.049	0.0083	0.00835
③	0.211	1.55	0.155	0.131	8.66	8.92	< LOQ	< LOQ	0.049	0.00809	0.00837
④	0.216	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
⑤	0.209	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
⑥	0.206	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
平均	0.210	1.51	0.158	0.144	8.66	8.69	-	-	0.0501	0.00820	0.00838
RSD	2.9	4.6	2.9	7.8	0.8	3.8	-	-	3.1	1.3	0.5

表 8-1 米加工試験のスルホキサフロルのマスバランス

試料名	全質量 (kg)	試行1				試行2			
		質量* (kg)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス	質量* (kg)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス
玄米	51.5	23.2	0.403	9.3	1.0	23.2	0.403	9.3	1.0
糠	4.67	2.10	1.26	2.65	0.28	2.11	1.26	2.65	0.28
脱脂糠	3.35	1.66	1.56	2.59	0.28	1.69	1.51	2.55	0.27
米原油	0.758	0.380	0.101	0.0384	0.0041	0.378	0.115	0.0435	0.0046
脱臭油	0.354	0.254	< LOQ	-	-	0.249	< LOQ	-	-
精白米	46.9	23.4	0.277	6.49	0.69	23.5	0.277	6.50	0.69
炊飯米	120	59.7	0.0949	5.67	0.61	59.9	0.0949	5.68	0.61

表 8-2 米加工試験のブプロフェジンのマスバランス

試料名	全質量 (kg)	試行1				試行2			
		質量* (kg)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス	質量* (kg)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス
玄米	51.5	23.2	0.210	4.9	1.0	23.2	0.210	4.9	1.0
糠	4.67	2.10	1.51	3.18	0.65	2.11	1.51	3.18	0.65
脱脂糠	3.35	1.66	0.158	0.26	0.054	1.69	0.144	0.24	0.050
米原油	0.758	0.380	8.66	3.29	0.68	0.378	8.69	3.28	0.67
脱臭油	0.354	0.254	< LOQ	-	-	0.249	< LOQ	-	-
精白米	46.9	23.4	0.0501	1.17	0.24	23.5	0.0501	1.17	0.24
炊飯米	120	59.7	0.00820	0.49	0.10	59.9	0.00838	0.50	0.10

表 9-1 米加工試験のスルホキサフロルの加工係数

試料名	試行1		試行2	
	測定値 (mg/kg)	加工係数	測定値 (mg/kg)	加工係数
玄米	0.403		0.403	
糠	1.26	3.1	1.26	3.1
脱脂糠	1.56	3.9	1.51	3.8
米原油	0.101	0.25	0.115	0.29
脱臭油	< LOQ	-	< LOQ	-
精白米	0.277	0.69	0.277	0.69
炊飯米	0.0949	0.24	0.0893	0.22

表 9-2 米加工試験のブプロフェジンの加工係数

試料名	試行1		試行2	
	測定値 (mg/kg)	加工係数	測定値 (mg/kg)	加工係数
玄米	0.210		0.210	
糠	1.51	7.2	1.51	7.2
脱脂糠	0.158	0.75	0.144	0.69
米原油	8.66	41	8.69	41
脱臭油	< LOQ	-	< LOQ	-
精白米	0.0501	0.24	0.0501	0.24
炊飯米	0.00820	0.039	0.00838	0.040

表 10-1 茶加工試験のジノテフランの測定結果一覧

	荒茶	飲料茶1		飲料茶2		茶殻
		試行1	試行2	試行1	試行2	
①	22.5	0.210	0.182	0.214	0.255	1.98
②	20.8	0.209	0.183	0.220	0.256	2.05
③	21.9	0.209	0.183	0.220	0.260	1.97
④	21.8	-	-	-	-	-
⑤	22.4	-	-	-	-	-
⑥	22.6	-	-	-	-	-
平均	22.0	0.209	0.183	0.218	0.257	2.00
RSD	3.1	0.3	0.3	1.6	1.0	2.2

表 10-2 茶加工試験のトルフェンピラドの測定結果一覧

	荒茶	飲料茶1		飲料茶2		茶殻
		試行1	試行2	試行1	試行2	
①	15.5	0.00136	0.00143	0.00243	0.00198	2.84
②	16.3	0.00135	0.00143	0.00237	0.00182	2.74
③	15.5	0.00135	0.00156	0.00240	0.00202	2.83
④	15.3	-	-	-	-	-
⑤	15.5	-	-	-	-	-
⑥	15.4	-	-	-	-	-
平均	15.6	0.00135	0.00147	0.00240	0.00194	2.80
RSD	2.3	0.4	5.1	1.2	5.5	2.0

表 11-1 茶加工試験のジノテフランのマスバランス

試料名	試行1				試行2			
	収量 (g)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス	収量 (g)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス
荒茶	5.01	22.0	0.110		5.02	22.0	0.110	
飲料茶1	221.58	0.209	0.0463	0.42	224.27	0.183	0.0410	0.37
飲料茶2	97.12	0.218	0.0212	0.19	95.41	0.257	0.0245	0.22
茶殻	23.71	2.00	0.0474	0.43	-	-	-	-

表 11-2 茶加工試験のトルフェンピラドのマスバランス

試料名	試行1				試行2			
	収量 (g)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス	収量 (g)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス
荒茶	5.01	15.6	0.0782		5.02	15.6	0.0783	
飲料茶1	221.58	0.00135	0.000299	0.0038	224.27	0.00147	0.000330	0.0042
飲料茶2	97.12	0.00240	0.000233	0.0030	95.41	0.00194	0.000185	0.0024
茶殻	23.71	2.80	0.0664	0.85	-	-	-	-

表 12-1 茶加工試験のジノテフランの加工係数

試料名	試行1		試行2	
	測定値 (mg/kg)	加工係数	測定値 (mg/kg)	加工係数
荒茶	22.0		22.0	
飲料茶1	0.209	0.0095	0.183	0.0083
飲料茶2	0.218	0.010	0.257	0.012
茶殻	2.00	0.091	-	-

表 12-2 茶加工試験のトルフェンピラドの加工係数

試料名	試行1		試行2	
	測定値 (mg/kg)	加工係数	測定値 (mg/kg)	加工係数
荒茶	15.6		15.6	
飲料茶1	0.00135	0.000087	0.00147	0.000094
飲料茶2	0.00240	0.00015	0.00194	0.00012
茶殻	2.80	0.18	-	-

## 令和3年度厚生労働行政推進調査事業費補助金 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究

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

国立医薬品食品衛生研究所客員研究員

### 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、令和3年度は、①昨年度に引き続き、MRL やインポートトレランスを設定するために重要な「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 の全体会議及び残留評価の分野を検討する Subgroup である Drafting Group on Definition of Residue とに参加し、文案を作成提供したり、議論に積極的に参画したりして、残留物の定義に関する OECD ガイダンス文書改定案の完成へ向けて貢献した。②他国で実施した作物残留試験の結果をわが国における残留基準値の設定に使用できるかどうかの検証の2年目として、昨年特定した農薬/食品の組合せ(23種の有効成分x61種の食品・食品群)について、JMPR に提出された作物残留試験の対象作物とわが国における登録のある作物の整合性を検討した。その結果、次年度の調査対象とする42食品について優先度を決定した。

### 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。

以前は、農水省や農薬メーカーが輸出国先に、厚労省が食品衛生法に基づいて設定

した基準値を受け入れさせることを依頼してきた。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、メーカーによる追加の作残試験の実施に対して農水省が資金援助をし、その結果を活用して、輸出先国に対してインポートトレランスをメーカーが申請している。

昨年度、農水省にインポートトレランス申請のための研修を実施するとともに、厚労省と農水省の協議を設定し、作物残留試験が8例あり、欧米等輸出先国にインポートトレランスを申請できる状態にある農薬については、厚労省が優先的にMRLを見直すことが決定された。

今後、Codex委員会においてCodex基準値を得たり、欧米でインポートトレランスを得たりするためには、農水省だけでなく、厚労省も、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をしっかりと理解し、それに対応するデータ要件を決定したり、評価方法を確立する必要がある。

加えて、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、同じ作残試験を活用しても異なる数値のMRLが設定されたり、暴露評価が示す安全性の程度が異なる結果となったりする可能性がある。つまり、世界標準の方法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(RCEG ; 山田はメンバーの一人)の下部組織である Drafting group on Definition of Residue が、残留物の定義に関するガイダンス文書 (GD) の改定案を策定中である。改定GDが設定されればそれを国内のMRL設定のガイドラインに反映するため、厚労省は Drafting Group の会議に積極的に参加する必要がある。本研究者だけでなく、厚労省からも2020年11月より継続して Drafting group に参加している。

2019年厚労省は、MRL設定のための基本原則を改訂し、OECDのZoning Project報告書を参考に、海外で実施された作残試験であっても、わが国のGAPに整合しているか、Proportionalityの原則を適用できる場合には、わが国のMRL設定に使用できることを決定した。しかし、わが国のGAPが、世界でも特殊であることから、海外で実施した作残試験が実際にMRL設定に使用可能であるかどうかを、本研究ではJMPRに提出された作残試験を活用して検証する。

## B. 研究方法

### 1. OECD Working Group on Pesticides 傘下の Residue Chemistry Expert Group (RCEG) の下部組織である Drafting group on Definition of Residue への参加

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。Drafting group の任務は、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OECDガイダンス文書を作成することである。山田は、本 Drafting Group には2019年夏から参加した。2021年においても、2022年半ばの完成を目指して、1年を通じてZoomを活用したリモート会議が実施された。全体会議及び残留サブグループの会合はそれぞれほぼ5週間に1度の頻度で開催されており、それに参加し、適宜発言した。また、令和3年度には特に、ガイダンス文書のScopeの後半について修正案を作成した。また農薬として登録されており、動物用医薬品としても使用される物質(Dual use chemicals)の評価において検討すべき事項について、オーストラリアの専門家と協力して文案を作成した。

会議における議論と決定の概要は、「結果」で報告する。

## 2. 海外で実施した作残試験が、国内のMRL設定に使用可能であるかどうかの検証

(1) 昨年度、わが国において出荷量が10万トン以上(51剤)で、2000年以降にJMPRにおいて新規剤として又は再評価の対象物質として毒性・残留評価がされているとして選別した有効成分23剤<sup>1</sup>について

- 個々の有効成分のわが国における剤型ごとの登録情報を調査。これにより、使用方法(葉面散布、種子処理、土壌処理)などの情報も得られる。

<sup>1</sup> 昨年度の報告書において24剤としたのは、係数の間違いであり、23剤であった。

- 個々の農薬の使用対象農作物のリストを作成。

(2) 上記で選んだ有効成分の個々について、わが国で総食品摂取量の0.01%以上の寄与があるとして選んだ61種の食品・食品群(例えば柑橘類)の作物残留試験がJMPRに提出されているかどうかを調査してリスト化。この場合、当該作物について2000年以降にデータが提出されていない場合には、それ以前までさかのぼって調査した。このリストと(1)で作成した登録のある作物のリストを比較した。

## C. D. 結果及び考察

### 1. OECD Working Group on Pesticides傘下のRCEGの下部組織であるDrafting group on Definition of Residueへの参加

令和3年度における議論の中心は、平成2年度同様に暴露評価用(リスク評価用)の残留物の定義である。昨年度の議論を引き継いで、現在の議論のポイントは以下の通り。

(1) 残留物の定義に入れるかどうかを決定するためのDecision treeとその説明文の策定

- 昨年度の議論に基づいて、Decision treeを簡略化し、それについて更なる議論を行った。Decision treeについてはほぼ議論が完了したが、本文への反映は令和4年5月以降。

- 変異原性の評価は、全ての同定された代謝物・分解物について実施することに合意。この点については毒性サブグループが議論を継続している。なお、変異原性に係る TTC が極めて小さい値であるため、濃度が 0.01 mg/kg で消費量の多い食品中に存在していれば、推定経口暴露量が TTC を超えてしまうことに注意が必要である。
  - 毒性評価者に諮問して、一般毒性について評価する代謝物・分解物を決定するトリガー値について (Step 1)、食品については $\geq 10\%$  TRR 及び 0.01 mg/kg、飼料については $\geq 10\%$  TRR 及び 0.05 mg/kg とすることに再度合意。また、食品については $< 10\%$  TRR であっても、critical GAP において 0.05 mg/kg 以上の代謝物を含む。代謝試験においては、代謝物を同定するために cGAP より高い濃度や高い使用量で農薬を使用していることが多い。そこで、これらのトリガー値は、代謝試験で使用した条件を cGAP に換算した後の数値であることを再確認した。
  - 暴露評価で総暴露量の 75%または 80%をカバーする。
  - ある代謝物を Residue definition に含めることにより、推定経口摂取量が 10%以上増加する場合には、その代謝物を Residue definition に含める。これは以前から JMPR で活用されていたが、OECD のガイダンス文書に書かれるのは初めてである。
- (2) Conjugates と Bound residues について
- 昨年度に一度議論したが、アップデートした詳細なテキストは未完成なので、議論は進んでいない。
- (3) 暴露評価をする場合、未同定の代謝物を含めなければ、リスクを過小評価するのではないかという問題が提起された。
- 不確実性をどう扱うかという問題ではあるが、暴露評価をしたとしても、どの HBGV と比較すればよいのか、という問題がある(本研究者の意見でもある)。そこで、詳細な方法論を記述するのではなく、不確実性の扱いと関連して簡潔に記述することとなった。これについてはまだ合意に至っていない。
  - 毒性サブグループは、どちらかというとな否定的意見のようだ。
- (4) それ以外の課題
- ① 何度も、残留評価者と毒性評価者との間の継続した連携やコミュニケーションが必要であることを強調
  - ② 1つの化合物で農薬として登録されている以外に動物用医薬品としても承認されている場合の MRL 設定と暴露評価
    - JECFA の専門家を招いていたが、参加がないため、オーストラリアの専門家と本研究者で文案を作成した。そこには農薬

と動物用医薬品の以下のような差異などを記述した

- 国によって、分類が異なること (例えばミツバチの巣箱に散布する殺虫剤は、日本やヨーロッパでは動物用医薬品だが、米加では農薬と分類)
- 農薬の畜産物への移行は、家畜への飼料経由であり、飼料給与対象家畜は決められていない。一方、動物用医薬品の使用対象は限定的に指定されている
- 農薬のデータ要件は OECD が決めているが、動物用医薬品の場合、VICH が決定している
- 本文案は、既にガイダンス文書に導入済みである

### ③ 立体異性体

- 業界団体がドラフトを作成し、残留サブグループが一度議論した。毒性サブグループはまだ議論していない

### ④ 魚、はちみつ、飲料水等における残留農薬について

- 魚、はちみつ等については OECD の他のグループによる検討や EFSA のガイドラインを参照する
- 飲料水については、米加がドラフトを作成する予定

### ⑤ Scope の文案

- 本研究者は、ガイダンス文書のカバーする範囲を明確にす

るべきと主張し、Scope の後半の文案を作成し、提供した。

それは現在ガイダンス文書に導入済み

### ⑥ スケジュール

2021 年秋に RCEG に Peer review を依頼する予定であったが、コロナ禍で予定されていた対面の会議が開催できないため、2022 年末 Peer review を依頼する予定。また、原案について完了を待たずに国内の関係機関の意見を聞き始めることが提案されている。

## 2. 海外で実施した作残試験が、国内の MRL 設定に使用可能であるかどうかの検証

### (1) 各有効成分の登録製剤数(添付資料 1、2)

- これら 23 剤には、強い急性毒性のために、先進国で登録が抹消されたり、使用が制限されたりしている MEP、ダイアジノン、DMTP の有機リン系農薬が含まれていることに注意が必要である。これらについては、EU に対して Import tolerance を要請しても取得することは不可能であり、輸出農産物に使うのは避けるべきである。
- わが国においては、農薬の製剤がテラーメードで製造されていることが多く、登録されている製剤数が多いことが証明された。

- 23 有効成分中、単一製剤と混合製剤の登録総数が 10 を超える有効成分数は 17 である。登録製剤数はかなり頻繁に変化するが、令和 4 年 1 月の時点で最も総登録製剤数が多いのはグリホサートであり 119 製剤、次いでジノテフランが 93 製剤、MEP(フェニトロチオン)が 70 製剤であった。上記以外で、総登録製剤数が 50 を超えるものは、多い順から TPN と DBN であった。20 を超える(50 未満)ものは、多い順からチオファネートメチル、マンゼブ、ベンタゾン、カルタップ、チウラム、ダイアジノンであった。
- これらの中で、チオファネートメチルは、DON, NIV などのカビ毒を生成する *Fusarium* による麦の赤カビ病の予防に有効とされている。
- 古い有効成分の場合、混合剤が多い。登録製剤数としても、混合剤の方が多い。登録製剤数が 10 以上ある有効成分のうち、単一有効成分を含む製剤数<<複数の有効成分を含む混合剤数である有効成分は：
  - DBN (7+43)
  - TPN (18+34)
  - カルタップ (8+22)
  - キャプタン (3+13)
  - ジノテフラン (36+57)
  - チウラム (8+21)
  - チオファネートメチル (14+29)
  - トリフルラリン (3+11)
  - ベノミル (4+8)
  - ペンディメタリン (7+12)
  - マンゼブ (12+23)
- 剤型としては葉面散布が主要な使用方法である乳剤、水溶剤、水和剤、液剤などが多い。特に混合剤では圧倒的に水和剤が多い。また主に土壌施用に使う粒剤も数が多い。
- 製剤数が多い場合、同一の使用方法(葉面散布、土壌散布等)であっても、同じ作物に対する使用基準がいくつもある。例えば葉面散布において、ある製剤では使用濃度が高いが休薬期間が長いものに対して、別の製剤では使用濃度が低いが休薬期間が短く、実際の作物残留試験と比べない限り、Critical GAP が何か(つまり、残留濃度が最も高くなる使用方法)を決定することは不可能である。これは過去に JMPR に日本で実施した作物残留試験が日本のラベルの英訳とともに提出された場合にも指摘されてきた。わが国で基準値を決定する場合、関連ラベルの全てが提出されるわけではないので、本来の Critical GAP を見過ごしている可能性がある。今後、こういう有効成分の基準値をわが国で設定する場合には、申請者が Critical GAP を提案するようにしてはどうか。もしそれが本当に Critical ではなく、残留濃度が MRL より高い場合が発生して

も、それは critical GAP を提案したメーカーの責任であることにしないと、国際整合する MRL 設定法を使用することはできないだろうと考える。

- 前年度、出荷量の多い 5 種の有効成分のわが国における登録使用基準を調べ、それと整合する JMPR に提出された作物残留試験における使用条件を比較するとした。しかし、上記のような理由で、特にグリホサートのように登録製剤数の極めて多い有効成分については、一つの作物について異なる使用基準があり、Critical GAP を決定するのが困難であった。そこで、グリホサートの調査の途中でこの方法での調査を断念することとした。
- その代りに、JMPR に提出された作物残留試験のうち、わが国に登録のある作物への使用条件をリストとし、それに整合する使用条件がわが国の登録にあるかどうかを調査するように方針を転向した(途中である)。

## (2) 各有効成分に対する登録作物と JMPR に提出された作物残留試験の対象作物との比較 (添付資料 3)

- わが国で消費量が、総消費量の 0.01 % を超える 61 食品のうち、JMPR に作物残留試験が提出されたことがない作物・食品

- うめ
- にがうり
- ごぼう
- さといも
- れんこん
- たけのこ

- わが国で消費量が、総消費量の 0.01 % を超える 61 食品のうち、選択された有効成分について JMPR に作物残留試験が提出されていない作物・食品

- かき
- きょうな
- こまつな
- しゅんぎく
- かぶ類
- だいこん類
- さつまいも
- やまいも類
- しょうが

- なおニラについては、リーキについてのデータのみであった
- 従って、今後の研究ではこれらの作物は調査の対象から外すこととする
- 日本政府が重要な輸出産品としている茶については作物残留試験の数が少なく、日本とインドくらいからしか提出されていない。しかし、過去にわが国では 2 例の作物残留試験で MRL を設定しているため、JMPR に提出された作物残留試験が

活用できればより科学的根拠が強い基準値を設定できる。

### (3) 今後の方針

- 以下の作物について、JMPR に提出された作物残留試験について、8 例を超える試験で使用されている試験条件をリストにしているところである。そのうちわが国における生産量が特に多い作物については優先度 1 とする。それ以外は優先度 2 とする。

食品	優先度
かんきつ類	1
りんご	1
なし	1
もも・ネクタリン	2
ぶどう	2
いちご	2
キウイ	2
バナナ	2
パイナップル	2
たまねぎ	1
ねぎ類(リーキを含む)	1
キャベツ	1
はくさい	1
めキャベツ	2
ブロッコリー	2
かぼちゃ類	2
きゅうり	1
ガーキン類	(きゅうりに含む)
サマースカッシュ	2
すいか	1

食品	優先度
メロン	2
オクラ	2
トマト	1
なす	1
ピーマン	2
チンゲンサイ	2
ほうれんそう	1
レタス	1
いんげん類	2
枝豆	(だいずに含む)
えんどう	2
ササゲ類	2
だいず	1
ラディッシュ	2
にんじん	1
じゃがいも	1
アスパラガス	2
いね	1
おおむぎ	2
こむぎ	1
とうもろこし	2
さとうきび	2

- 優先度 1 の作物については、JMPR に提出された作物残留試験の条件が、わが国の登録使用基準(単一剤に限ることとする)に整合しているかどうかを検討し、整合している場合または Proportionality の原則を適用できる場合には、それらのデータを

用いて MRL 案、STMR 案、ARfD が  
ある場合には HR 案を提示する。時  
間があれば優先度 2 の食品について  
も同様に実施する。

## E. 研究発表

### 1. 論文発表

なし

### 2. 学会発表

なし

### 3. 特記事項

- Zoom meetings of the Drafting Group on Definition of Residue (平均 5 週間で 1 回。1 回当たり 1.5 時間) に参加
- Zoom meetings of the Drafting Group on Definition of Residue – Residue Subgroup (平均 5 週間で 1 回。上記の 1 週間前に実施。1 回当たり 1.5 – 2 時間)
- Draft Revised OECD Guidance Document on Residue Definition の Scope の後半及び Dual uses に関するテキストの作成(すでに文書に入っている)

別添資料1. 選択農薬の製剤数とその種類の概要

－わが国で出荷量が10万トン以上であり、2000年以降にJMPRで評価されている農薬(合計23剤)－

(2020年の出荷量の順)

有効成分	農薬の分類	登録製剤総数 (混合剤も含む)	製剤の種類(関係作物について)	有効成分がカバーする塩・エステル等 その他関連情報
グリホサート	除草剤	123件	水溶剤、液剤、水和剤(混合剤)、	アンモニウム塩、イソプロピルアミン塩、ナトリウム塩、カリウム塩(4)
マンゼブ	殺菌剤	36件	水和剤(混合剤も)	－
ベンタゾン	除草剤	32件	液剤(混合剤も)、乳剤、粒剤(混合剤)	ベンタゾンナトリウム塩
臭化メチル	殺菌剤	4件	くん蒸剤	3件は検疫専用、1件は不可欠用途専用(くり)
TPN	殺菌剤	52件	水和剤、粉剤、くん煙剤	－
キャプタン	殺菌剤	15件	水和剤(混合剤も)、粉剤	－
チオファネートメチル	殺菌剤	43件	水和剤(混合剤も)、ペースト剤、粉剤	マンネブとの混合剤
MEP(フェニトロチオン)	殺虫剤	73件	乳剤(混合剤も)、水和剤、油剤(混合剤)、粉剤(混合剤も)、マイクロカプセル剤(混合剤も)	TPNを含む粉剤、チオファネートメチルを含む粉剤
ダイアジノン	殺虫剤	28件	油剤(混合剤)、水和剤、粒剤(混合剤も)、乳剤、マイクロカプセル剤	－
マンネブ	殺菌剤	4件	水和剤	－
アセフェート	殺虫剤	24件	水和剤、水溶剤、粒剤(混合剤も)	－
チウラム	殺菌剤	29件	水和剤(混合剤も)、粉剤(混合剤)	チオファネートメチルを含む混合剤、ベノミルを含む混合剤
プロピネブ	殺菌剤	3件	水和剤	－

有効成分	農薬の分類	登録製剤総数 (混合剤も含む)	製剤の種類(関係作物について)	有効成分がカバーする塩・エステル等 その他関連情報
DBN	除草剤	50 件	粒剤	－
ジノテフラン	殺虫剤	103 件	水和剤(混合剤も)、水溶剤、液剤、粒剤 (混合剤も)、粉剤(混合剤も)、粉粒剤 (混合剤も)、複合肥料	－
グルホシネート	除草剤	18 件	水和剤(混合剤も)、液剤	グルホシネート、グルホシネート P ナ トリウム塩
ペンディメタリン	除草剤	19 件	乳剤(混合剤も)、粉粒剤(混合剤も)、粒 剤	－
トリフルラリン	除草剤	14 件	乳剤(混合剤も)、粉粒剤(混合剤)、粒剤、 水和剤	－
ジクワット	除草剤	3 件	液剤(混合剤も)	対象として「果樹類」がある
カルタップ	殺虫剤	32 件	水溶剤、粉剤(混合剤も)、粒剤(混合剤 も)、水和剤(混合剤も)	－
DMTP (メチダチオン)	殺虫剤	7 件	乳剤、水和剤	－
ベノミル	殺菌剤	12 件	水和剤(混合剤も)	TPN を含む混合剤あり
2, 4-P Aジメチルアミン	除草剤	13 件 2, 4-PA の合 計	水溶剤、液剤	2, 4-PA ジメチルアミン (3) の他 に 2, 4-PA エチル (2)、2, 4-PA ナトリウム一水化物 (2)、2, 4-PA イソプロピルアミン塩 (6) もあり。 これらの中には粒剤もあり

別添資料 2. 選択農薬剤 23 剤の各々について登録されている製剤の種類とその数 (詳細)

単一剤と混合剤の各々について

(あいうえお順)

有効成分	日本における登録製剤数(単一剤)									日本における登録製剤数(混合剤)									総計	備考		
	乳剤	水溶液	水和剤	液剤	粉剤	粒剤	油剤	M/C/C	その他	合計	乳剤	水溶液	水和剤	液剤	粉剤	粒剤	油剤	M/C/C			その他	合計
2, 4-P Aジメチルアミン (2,4-D)				1						1				2						2	3	
DBN						7				7					43					43	50	
DMTP (メチダチオン)	5		2							7										0	7	
MEP (フェニトロチオン)	22		1		7	1	4	5	1	41	7		7		9	1	1	2	2	29	70	
TPN			11		5				2	18			29		2				3	34	52	
アセフェート		4	5	1		8		2		20	1				1				2	4	24	
カルタップ		3			2	3				8			4		4	14				22	30	
キャプタン			3							3			13							13	16	
グリホサート (カリウム塩+イソプロピルアミン塩)		1		60						61	2		6	48		2				58	119	
グルホシネート (フリー、P アンモニウム塩)				12						12			2	3				1	6	18		
ジクワット				1						1				2						2	3	
ジノテフラン		8	2	6	6	11			3	36	1		14		18	21			3	57	93	
ダイアジノン	8		4			8		1		21					2	2	3			7	28	
チウラム			7						1	8			20		1					21	29	
チオファネートメチル			10		2				2	14			26		1	1			1	29	43	

有効成分	日本における登録製剤数(単一剤)									日本における登録製剤数(混合剤)									総計	備考		
	乳剤	水溶液	水和剤	液剤	粉剤	粒剤	油剤	M/C/C	その他	合計	乳剤	水溶液	水和剤	液剤	粉剤	粒剤	油剤	M/C/C			その他	合計
トリフルラリン	2					1				3	4					3			4	11	14	
プロピネブ			2							2			1							1	3	
ベノミル			4							4			8							8	12	
ベンタゾンナトリウム塩				9		7				16			2	7		7				16	32	
ペンディメタリン	3		2					1	1	7	5		1						6	12	19	
マンゼブ			13							13			23							23	36	
マンネブ			2							2			2							2	4	
臭化メチル									4	4										0	4	うち3剤は 検疫用

MC/C : マイクロカプセル・カプセル

その他 : 粉粒剤を含む

単一剤については、上記の表に一度しか計数されていないが、混合剤の場合には、含まれている有効成分の各々に記載されているので、2回又は3回計数されている。

添付資料3. わが国における登録作物と、JMPR に作物残留試験が提出された作物の比較

Part 1. Codex 食品分類で果実とされる作物および茶

名称	上段:日本における登録の特 記事項 下段:JMPR による評価の特 記事項	かんきつ 類	りんご	なし	かき	うめ	もも・ネク タリン	ぶどう	いちご(多 年生草本)	キウイ	バナナ(多 年生草本)	パイナップ ル(多年生 草本)	茶
グリホサート (カリウム塩+イソ プロピルアミン塩) (tolerant crops も含む)	個別の果樹以外に、「果樹」 への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	x	x	x	x		x	x		x			x
										2005	2005		2005
マンゼブ		x	x		x	x	x	x	x				
	Dithiocarbamate 参照												
ベンタゾンナトリウム塩													
臭化メチル													
TPN			x	x	x		x	x		x			x
				2015			2015	2010	2010		2012		
キャプタン						x	x	x	x				
		2000	2000	2000			2000	2000	2000				
チオファネートメチル		x	x	x	x	x	x	x	x	x			x
		1998	1998	1998	1998		1998	1998	1998	1998			
MEP (フェニトロチオン)		x	x	x	x			x	x				x

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	かんきつ類	りんご	なし	かき	うめ	もも・ネクタリン	ぶどう	いちじ(多年生草本)	キウイ	バナナ(多年生草本)	パイナップル(多年生草本)	茶
			2004	2004									
ダイアジノン		x			x			x	x				x
			1999	1999	1993		1993	1993	1993	1993	1993	1993	
マンネブ			x	x	x			x					
	Dithiocarbamate 参照												
アセフェート					x								x
		2003	2003	2003			2003						
チウラム			x	x	x	x	x	x	x				
	Dithiocarbamate 参照												
プロピネブ			x	x					x				
	Dithiocarbamate 参照	2004	2004					2004					
DBN			x	x			x						
							2014	2014					
ジノテフラン		x	x	x	x	x	x	x	x	x			x
							2012	2012					
グルホシネート		x	x	x	x	x	x	x	x	x			x
		2012	2012				2012	2012	2012	2012	2012		
ペンディメタリン			x	x				x					
		2016						2019e					
トリフルラリン			x	x			x	x					x

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPRによる評価の特記事項	かんきつ類	りんご	なし	かき	うめ	もも・ネクタリン	ぶどう	いちじ(多年生草本)	キウイ	バナナ(多年生草本)	パイナップル(多年生草本)	茶
ジクワット	個別の果樹以外に、「果樹」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	
		2013	2013						2013		2013		
カルタップ					x			x		x			x
DMTP (メチダチオン)		x	x	x	x	x	x	x		x		x	x
		2022	2022				2022	2022					
ベノミル		x	x	x	x	x	x	x	x	x			x
		1998	1998	1998			1998	1998	1998		1998	1998	
2, 4-P Aジメチルアミン													
		2001	1998				1998	1998	1998				
<b>Dithiocarbamates (JMPR evaluation)</b>													
<b>manozeb</b>		1993	1993	1993			1993	1993	1993		1993		
<b>manzeb</b>			1993				1993	1993					
<b>thiram</b>			1996	1996			1996		1996				
<b>propineb</b>		2004	2004	2004				2004					
<b>metiram</b>			1995	1995			1995	1995	1995		1995		
<b>ETU</b>													
<b>PTU</b>			1993	1993				1993					

Part 2. Codex 食品分類で鱗茎野菜、葉菜を除くあぶらな科野菜、うり科野菜

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	たまねぎ	ねぎ類(含ニギ)	にら	キャベツ	はくさい	めキャベツ	ブロッコリー	かぼちゃ類	きゅうり	ガーキン類	サマースカッシュ	にがうり	すいか	メロン
グリホサート(カリウム塩+イソプロピルアミン塩) (tolerant crops も含む)	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	X	X		X	X				X					
マンゼブ		X	X		X	X			X	X				X	X
	Dithiocarbamate 参照														
ベンタゾンナトリウム塩		X													
		2013	2013							2013					
臭化メチル															
TPN		X	X		X	X		X	X	X		X	X	X	X
		2015	2015	2010	2010				2010			2010			2010
キャプタン	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	X	X			X			X	X				X	X
										2000		2000			2000
チオファネートメチル		X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X
		1998								1998		2004			
MEP (フェニトロチオン)		X	X						X	X				X	X

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPRによる評価の特記事項	たまねぎ	ねぎ類(含ニギ)	にら	キャベツ	はくさい	めキャベツ	ブロッコリー	かぼちゃ類	きゅうり	ガーキン類	サマースカッシュ	にがうり	すいか	メロン
ダイアジノン					X	X		X	X	X			X	X	X
		1993	1993		1999	1993?		1993		1993		1993			1993
マンネブ															
アセフェート		X			X	X		X		X					
				2003	2003		2003	2003		2003					
チウラム	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし														
プロピネブ														X	
		2004			2004	2004?				2004				2004	2004
DBN															
ジノテフラン			X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X
		2012	2012					2012		2012		2012			2012
グルホシネート		X	X	X	X	X		X	X	X		X	X	X	X
		2012													
ペンディメタリン		X	X	X	X	X			X						
		2016	2016												

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPRによる評価の特記事項	たまねぎ	ねぎ類(含ニギ)	にら	キャベツ	はくさい	めキャベツ	ブロッコリー	かぼちゃ類	きゅうり	ガーキン類	サマースカッシュ	にがうり	すいか	メロン
トリフルラリン		X	X		X	X		X	X	X		X		X	X
ジクワット	個別の果樹以外に、「果樹」への登録あり。詳細は記述なし	X	X		X	X		X	X	X				X	X
カルタップ		X	X		X	X		X							
DMTP (メチダチオン)				X										X	X
ベノミル	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし	X	X		X	X		X	X	X		X		X	X
							1998			1998					1998
2, 4-P Aジメチルアミン															
Dithiocarbamates (JMPR evaluation)															
mancozeb		1993		1993	1993	1993		1993	1993	1993	1993	1993		1993	1993
manzeb		1993			1993			1993		1993				1993	
thiram					1996										
propineb		2004		2004		2004				2004				2004	2004

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	たまねぎ	ねぎ類(含ニギ)	にら	キャベツ	はくさい	めキャベツ	ブロッコリー	かぼちゃ類	きゅうり	ガーキン類	サマースカッシュ	にがうり	すいか	メロン
						?									
metiram					1995					1995					
ETU															
PTU															1993

Part 3. うり科以外の果菜及び葉菜

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	オクラ	トマト	なす	ピーマン	きょうな	こまつな	チンゲンサイ	しゅんぎく	ほうれんそう	レタス
グリホサート (カリウム塩+イソプロピルアミン塩) (tolerant crops も含む)	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし		x	x	x					x	x
マンゼブ			x								
	Dithiocarbamate 参照	2012									
ベンタゾンナトリウム塩											
臭化メチル											

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	オクラ	トマト	なす	ピーマン	きょうな	こまつな	チンゲンサイ	しゅんぎく	ほうれんそう	レタス
TPN		x	x	x	x	x					x
		2010	2015							2012	
キャプタン	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし		x	x	x					x	x
			2000								
チオファネートメチル		x	x	x	x						x
			1998								1998
MEP (フェニトロチオン)										x	
ダイアジノン		x	x	x	x	x	x	x		x	x
			1993		1993			1993 ?		1993	1993
マンネブ											
アセフェート		x	x	x	x	x	x	x		x	x
				2003	2003						2003
チウラム	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし		x								

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	オクラ	トマト	なす	ピーマン	きょうな	こまつな	チンゲンサイ	しゅんぎく	ほうれんそう	レタス
プロピネブ			2004		2004			2004 ?			2004
DBN				x	x						
ジノテフラン		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
			2012		2012						2012
グルホシネート		x	x	x	x					x	x
											2012
ペンディメタリン						2016 ?	2016 ?	2016 ?			x
											2016
トリフルラリン			x	x	x	x	x	x			x
ジクワット	個別の果樹以外に、「果樹」への登録あり。詳細は記述なし		x	x	x					x	x
			2013								
カルタップ								x		x	x
DMTP (メチダチオン)											

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPRによる評価の特記事項	オクラ	トマト	なす	ピーマン	きょうな	こまつな	チンゲンサイ	しゅんぎく	ほうれんそう	レタス
ベノミル	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし	x	x	x	x	x	x	x		x	x
			1998								
2, 4-P Aジメチルアミン											
Dithiocarbamates (JMPR evaluation)											
mancozeb		2012	1993	1993	1993						1993
manzeb		2012	1993		1993						1993
thiram			1996							1996	1996
propineb			2004		2004			2004 ?			2004
metiram			1995								1995
ETU											
PTU			1993								

Part 4. まめ科野菜及び根菜類（ジャガイモ、やまいも、れんこんは Part 5）

注意：枝豆とだいずは同じ作物であるにも関わらず、日本では別々に使用基準が設定されている。JMPR では、Immature soya beans が枝豆を指す。

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	いんげん類	枝豆	えんどう	ササゲ類	だいず	かぶ類	だいこん類	ラディッシュ	ほうろく	にんじん	さつまいも(かんしょ)	さといも
グリホサート(カリウム塩+イソプロピルアミン塩) (tolerant crops も含む)	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	x	x	x	x	x		x	x		x	x	x
		2019		2019		2005							
マンゼブ				x	x	x					x		x
	Dithiocarbamate 参照												
ベンタゾンナトリウム塩		x		x		x							
		2013		2018		2013							
臭化メチル													
TPN							x	x		x	x		
		2010		2012		2010					2010		
キャプタン	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	x								x			
						2000			2000				
チオファネートメチル		x	x	x	x	x				x		x	x
		2004		1998		2004							

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	いんげん類	枝豆	えんどう	ササゲ類	だいず	かぶ類	だいこん類	ラディッシュ	いんげん	にんじん	さつまいも(かんしょ)	やまいも
MEP (フェニトロチオン)		X	X		X	X				X		X	
		2004	2004	2004		2007							
ダイアジノン		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
		1993		1993					1993		1993		
マンネブ													
アセフェート		X	X		X	X	X	X		X			
		2003				2003							
チウラム	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし	X	X	X	X	X						X	X
プロピネブ													
DBN													
ジノテフラン		X	X	X	X	X	X	X			X	X	
グルホシネート		X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
		2012				2014					2012		
ペンディメタリン										X	X	X	

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	いんげん類	枝豆	えんどう	ササゲ類	だいず	かぶ類	だいこん類	ラディッシュ	いぼう	にんじん	さつまいも(かんしょ)	やまいも
		2016		2016	2016						2016		
トリフルラリン		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ジクワット	個別の果樹以外に、「果樹」への登録あり。詳細は記述なし		x			x		x		x	x	x	x
		2018		2018		2013					2013		
カルタップ		x		x				x	x			x	x
DMTP (メチダチオン)													
ベノミル	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	x	x	x	x	x						x	
		1998		1998		1998					1998		
2, 4-P Aジメチルアミン						1998							
Dithiocarbamates (JMPR evaluation)													
mancozeb		1993		1993	1993						1993		
manzeb		1993											
thiram		1996		1996									

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	いんげん類	枝豆	えんどう	ササゲ類	だいず	かぶ類	だいこん類	ラディッシュ	いんげん	にんじん	さつまいも(かんしょ)	やまいも
propineb													
metiram		1995		1995									
ETU													
PTU													

Part 5. じゃがいも・やまいも類;レンコン、茎野菜、穀類及びサトウキビ

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	じゃがいも(ばれいしょ)	やまいも類	れんこん	しょうが	アスパラガス	たけのこ	いね	おおむぎ	いむぎ	とうもろこし	さとうキビ
グリホサート(カリウム塩+イソプロピルアミン塩) (tolerant crops も含む)	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「... を除く」記述なし	X	X			X		X	X	X	X	X
									2005	2005	2005	2005
マンゼブ		X	X			X						
	Dithiocarbamate 参照											
ベンタゾンナトリウム塩								X	X	X	X	

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPRによる評価の特記事項	じゃがいも(ばれいしょ)	やまいも類	れんこん	しょうが	アスパラガス	たけのこ	いね	おおむぎ	うるち	とうもろこし	なすとび
		2013						2013	2013	2013	2013	
臭化メチル												
TPN		x	x		x	x			x	x		
		2010				2015					2010	
キャプタン	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし				x					x	x	
		2000										
チオファネートメチル		x	x	x	x	x		x	x	x		
								1998	1998	1998		
MEP (フェニトロチオン)		x						x	x	x	x	x
								2003	2003	2003		
ダイアジノン		x									x	x
		1993						1993			1993	
マンネブ		x	x									
アセフェート		x	x	x	x						x	
		2003						2011				
チウラム	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。し		x					x	x	x	x	x

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPR による評価の特記事項	じゃがいも(ばれいしょ)	やまいも類	れんこん	しょうが	アスパラガス	たけのこ	いね	おおむぎ	うるち	とうもろこし	なとうきび
	かし「... を除く」記述なし											
プロピネブ		2004				2004						
DBN								x				
ジノテフラン		x			x	x		x			x	x
		2012						2012				
グルホシネート		x	x		x	x	x		x	x		
		2012				2012		2012			2012	
ペンディメタリン		x	x		x	x			x	x	x	
						2016						
トリフルラリン		x	x		x	x		x	x	x		
ジクワット	個別の果樹以外に、「果樹」への登録あり。詳細は記述なし	x	x		x	x	x					
		2013							2018	2018		
カルタップ		x			x			x	x	x	x	x

名称	上段：日本における登録の特記事項 下段：JMPRによる評価の特記事項	じゃがいも(ばれいしょ)	やまいも類	れんこん	しょうが	アスパラガス	たけのこ	いね	おおむぎ	うるぎ	とうもろこし	なつとうきび
DMTP (メチダチオン)												
ベノミル	個別の野菜以外に、「野菜類」への登録あり。しかし「...を除く」記述なし	x	x		x	x		x	x	x	x	
								1998		1998		
2, 4-P Aジメチルアミン								x				x
		1998				1998		1998	1998	1998	1998	1998
<b>Dithiocarbamates (JMPR evaluation)</b>												
<b>mancozeb</b>		1993	1993	1993		1993		1993	1993	1993	1993	
<b>manzeb</b>		1993							1993	1993	1993	
<b>thiram</b>												
<b>propineb</b>		2004				2004						
<b>metiram</b>		1995								1995		
<b>ETU</b>												
<b>PTU</b>		1993										

### 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
渡邊敬浩, 永山敏廣, 鳥海栄輔, 中村歩, 渡邊文子, 伊佐川聡, 加藤拓, 松田りえ子, 畝山智香子	葉菜類のインカード試料を用いたQuEChERS法と公定法との性能比較	農薬残留分析研究会講演要旨集	44	117-126	2021

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職 名 所長

氏 名 合田 幸広

次の職員の令和3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の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究 (20KA2002)

3. 研究者名 (所属部署・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)
人を対象とする生命科学・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"/>
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"/>
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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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。

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 江口 文陽

次の職員の令和3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の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業
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に関する研究 (20KA2002)
3. 研究者名 (所属部署・職名) 応用生物科学部 農芸化学科
- (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)
人を対象とする生命科学・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"/>
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"/>
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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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: )
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: )
当研究に係るCOIについての報告・審査の有無	有 <input type="checkbox"/> 無 <input checked="" 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4年 4月 14日

機関名

日本ハム株式会社  
中央研究所  
所長 岩間 清

所属研究機関長 職名

氏名

次の職員の令和3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の管理については以下のとおりです。

- 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業
- 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に関する研究(20KA2002)
- 研究者名 (所属部署・職名) 品質科学センター ・ センター長  
(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)
人を対象とする生命科学・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"/>
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"/>
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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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。

厚生労働大臣 殿

機関名 国立医薬品食品衛生研究所

所属研究機関長 職 名 所長

氏 名 合田 幸広

次の職員の令和3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の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 食品の安全確保推進研究事業

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に関する研究 (20KA2002)

3. 研究者名 (所属部署・職名) 安全情報部・客員研究員

(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)
人を対象とする生命科学・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"/>
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"/>
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」、「臨床研究に関する倫理指針」、「ヒトゲノム・遺伝子解析研究に関する倫理指針」、「人を対象とする医学系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。