

令和4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5年(2023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.....	44
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.....	58
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.....	101
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.....	132
III. 研究成果の刊行に関する一覧表.....	171

# 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4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製と残留物の評価に関する研究

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製を検討し当該試料に含まれる残留物を評価した。本年度研究においては、トリシクラゾール並びにメプロニル残留物を含む米・インカード試料、及びチアクロプリド及びピフルブミド残留物(ピフルブミド並びにピフルブミド代謝物 B)を含む茶・インカード試料の作製を試みた。インカード試料の作製のための作物栽培においては、OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509 への準拠を考慮するとともに、わが国に登録されている農薬の使用基準を遵守した。

稲とチャノキの両方について、同一圃場内に農薬処理区と無処理区を設置し、各農薬の有効成分に定められた収穫前期間並びに投与間隔が最小となるように農薬を投与した。収穫した稲は脱稈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。調製した玄米及び荒茶を分析した結果、加工試験や分析法の性能評価において定量性を失わずに分析可能な高濃度で残留物が含まれていることが明らかとなった。

##### 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

食品安全行政による取組が国際整合していなければ、相手国との交渉が円滑に行われるはずもなく、農産品等の輸出促進を期待することはで

きない。農薬残留物の規制に関する国際整合としては、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は、そのような分析法の開発や検証が十分でなく、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、インカード試料の分析と公示分析法との比較を通じて、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 の成果として作製されたトリシクラゾール並びにメプロニルの残留物を含む米・インカード試料、及びチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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、公示分析法との性能差を明らかにした。

### 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、精密暴露量を推定するため、あるいは 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、わが国からの輸出可能性が高く特有の農産加工品の原料と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、農薬の有効成分やそれらの代謝物並びに分解物の挙動に加工が与える影響に関するデータを収集し解析を行うことを目的に、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た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った。

本年度は、トリシクラゾール、メプロニルを投与した稲から玄米、精白米を経て米飯を調製する加工試験を行い、上記農薬の加工係数及び物質収支(マスバランス)を算出した。また、チアクロプリド並びにピフルブミドを投与し栽培したチャノキから製造した荒茶から、飲料茶を淹れる加工試験を行い、上記農薬の加工係数及び物質収支を算出した。飲料茶加工試験の結果、一煎目のお茶における濃度から算出した加工係数は、チアクロプリドで0.006、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物Bでそれぞれ、0.0001と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、令和 2 年度並びに令和 3 年度の研究に引き続き、令和 4 年度の研究においては、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 のリモート会議に参加し、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をするために、令和 3 年度までの研究成果として特定した、食品 41 種(群を含む)と有効成分 23 種について、JMPR に提出された作物残留試験条件とわが国の農薬登録における Critical な使用条件を比較した。その結果、わが国の使用基準と整合する試験もしくは、Proportionality の原則を適用できる試験が十分な例数あることが確認された 19 種の有効成分・食品の組み合わせについて、国際標準の方法を用いて基準値を推定した。

本総括研究報告書は、研究課題 1～研究課題 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内容を、原文に忠実に抽出した後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製と残留物の評価に関する研究

### 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(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製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製を検討し、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年間を通じて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

試料を作製する。

1年目は、稲体を構成する玄米・粃殻・稲わらに含まれるエトフェンプロックス並びにジノテフランの残留物について検討した。2年目は、1年目と同様に稲を対象にして、玄米に含まれるスルホキサフロル並びにブプロフェジン残留物について検討した。加えて、茶を対象にして荒茶に含まれるトルフェンピラド並びにジノテフラン残留物について検討した。3年目に当たる本年度は、稲を対象にして、玄米に含まれるトリシクラゾール並びにメプロニル、及びチャノキを対象にして荒茶に含まれるチアクロプリド並びにピフルブミドとその残留物について検討した。

### 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製方法

### B-2-1. 稲(玄米)

本年度研究においても、これまでの研究と同様に、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製について検討した。本研究が目的とするインカード試料の作製には、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求めている。そこで、稲栽培用の試験圃場として過去2年間(令和2年度並びに令和3年度)の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2022年3月24日に播種し、同年4月21日に苗を定植した。定植時に除草剤としてフェントラザミド・ベンゾビシクロン・メタンスルフロロン粒剤(商品名天空ジャンボ；日産化学工業株式会社)を使用した。

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。

インカード試料の作製に使用する農薬の有効成分は、トリシクラゾール(農薬商品名クミアイビームゾル；有効成分濃度トリシクラゾール20%；クミアイ化学工業株式会社)とメプロニル(農薬商品名バシタック水和剤75；有効成分濃度メプロニル75.0%；クミアイ化学工業株式会社)とした。トリシクラゾール剤は、1000倍希釈で、4回の散布を7日間隔で行った。メプロニル剤は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(2022年7月27日)、収穫21日前(同年8月3日)、収穫14日前(同年8月10日)、収穫7日前(同年8



月 17 日)に散布した。すなわち、トリシクラゾールは 7 日間の間隔で計 4 回、メプロニルは 7 日間の間隔で計 3 回投与した。トリシクラゾールとメプロニル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(2022 年 8 月 24 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製と同様に茶・インカード試料の作製に関しても、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。

品種には昨年度研究と同様に「やぶきた」を用いた。試験圃場は、昨年度使用した試験圃場に隣接した約 30 a の茶畑とした。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、作製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 1.8 m で定植されており、高さは 0.48 m、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 20 m<sup>2</sup> (1.8 m x 11.1 m)とした。被覆資材(ダイオラッセル 1700 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、チアクロプリド(農薬商品名バリアード顆粒水和剤;有効成分濃度チアクロプリド 30.0%;バイエルクロップサイエンス株式会社)、ピフルブミド(農薬商品名ダニコングフロアブル;有効成分濃度ピフルブミド 20.0%;日本農薬株式会社)とした。チアクロプリド剤とピフルブミド剤は、2000 倍希釈で 1 回の投与を摘採 7 日前(2022 年 4 月 22 日)に行った。投与した 2 剤の最大投与回数は 1 回であり、本研究においても 7 日間の最小使用間隔 1 回の投与とした。

収穫(2022 年 4 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 50 cm を除き、可搬式摘採機(落合刃物工業 OCHIAI V8-X2HD 1070-3)を用いて試験区全体から摘採した。収穫時に混入した枝などは、除去した。選別した各試験区の摘採葉(生葉)約 250 g ずつをそれぞれ清浄なナイロン網袋に詰め、清浄な紙を敷いた浅いコンテナに並べて生葉保冷库(10℃)

で一時保管した後に蒸熱処理(約 45 秒; 101°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目標温度 80 °Cにするために約 120 分の風乾処理(30 分で 3 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、-30°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碎機 ZM-200(Retsch 製)を用いて粉碎した。また、100~200 g の荒茶を小型粉碎機を用いて粉碎した。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。測定用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。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 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、アセトンを加えて正確に 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。

#### **B-3-2. 荒茶試料を対象とする基本分析法**

##### ・チアクロプリド

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 2 mL 分取し、メタノールで 25 mL に定容した。定容した溶液の 2 mL を分取し、メタノールで 10 mL に定容し測定用溶液とした。

##### ・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 4 mL 分取し、メタノールで 25 mL に定容した。定容した溶液の 2.5 mL を分取し、メタノールで 10 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製

### CD-1-1. 米・インカード試料

米・インカード試料を作製するために、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 110.8±2.9 cm、農薬処理区において 113.0±1.0 cm であり、茎数は無処理区において 30.7±7.8 本、農薬処理区において 24.1±6.2 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、散布した農薬の有効成分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、過去 2 年間の研究同様に、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(g/m<sup>2</sup>)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(g/m<sup>2</sup>) =  
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 453.3 ± 78.2 g/m<sup>2</sup>、農薬処理区において 514.1 ± 27.2 g/m<sup>2</sup> 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が作製されたものと考えられる。

### CD-1-2. 茶・インカード試料

摘採葉(生葉)から均一に採取して荒茶を調製した。農薬を投与しなかったチャノキから採取された 1g の生葉からは、0.19 g の荒茶が調製された。同様に、チアクロプリドを投与したチャノキからは 0.20 g、ピフルブミドを投与したチャノキからは 0.19 g の荒茶が調製された。農薬投与による荒茶重量への影響はなく、均質なインカード試料が作製されたものと考えられた。

## CD-2. インカード試料における各農薬残留物濃度

### 玄米インカード試料における濃度

本研究において作製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

後脱稈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トリシクラゾール濃度は 1.819 mg/kg～1.887 mg/kg、メプロニル濃度は、1.309 mg/kg～1.366 mg/kg の範囲であった。

#### 茶インカード試料における濃度

本研究において作製された茶・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チアクロプリド濃度は 10.91 mg/kg～11.15 mg/kg、ピフルブミド濃度は 1.98 mg/kg～2.08 mg/kg、ピフルブミド代謝物 B 濃度は 3.95 mg/kg～4.21 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製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

農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出促進は、現在のわが国における重要な政策の1つであり政府方針である。令和3年には、この政府方針に沿った取組の成果として、農産品等の輸出額が初めて1兆円を達成した。今後も輸出額を継続的に増加させるためには、政府方針に沿った取組の基礎となり、輸出先国による受容性の向上につながることから、食品安全行政の国際整合を進めることが極めて重要である。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の際には、農薬残留物濃度データ等の他に、規制目的で使用可能な簡易で迅速な分析法の提示が求められる。しかし、これまでのわが国においては、そのような分析

法の開発事例は少なく、また十分に検証されてもおらず、その結果、国内導入も進んでいない。より高性能であるが煩雑な工程を含む分析法が主として、現在も広く用いられている。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、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。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インポート申請時等において提出が求められるだけでなく、作物残留試験データの取得にも利用され始めている。国内においても、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重要課題の1つである。

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法と称される分析法のうち代表的な方法であるEU法(EN 15662)に着目して、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. 試薬等

#### B-1-1. 標準品

- ・チアクロプリド標準品：純度 98.1% (富士フイルム和光純薬製)
- ・トリシクラゾール標準品：純度 98.85% (Dr.Ehrenstorfer 製)
- ・ピフルブミド標準品：純度 98.6% (富士フイルム和光純薬製)
- ・ピフルブミド代謝物 B 標準品：純度 99.4% (富士フイルム和光純薬製)
- ・メプロニル標準品：純度 99% (富士フイルム和光純薬製)

#### B-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(富士フイルム和光純薬製)

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

#### B-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-1-4. 標準溶液の調製

##### 標準原液の調製

- ・チアクロプリド標準原液：チアクロプリド標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容全量フラスコに入れた。アセトンを加え、超音波を照射して溶解した後定容し、これをチアクロプリド標準原液(500 mg/L)とした。
- ・トリシクラゾール標準原液：トリシクラゾール標準品 25 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、トリシクラゾール標準原液(500 mg/L)とした。
- ・メプロニル標準原液：メプロニル標準品 25 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、メプロニル標準原液(500 mg/L)とした。
- ・ピフルブミド標準原液：ピフルブミド標準品 10 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、ピフルブミド標準原液(200 mg/L)とした。

・ピフルブミド代謝物 B 標準原液：ピフルブミド代謝物 B 標準品 10 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、ピフルブミド代謝物 B 標準原液(200 mg/L)とした。

#### 添加用混合標準溶液の調製

・トリシクラゾール及びメプロニル添加用混合標準溶液(各 1.0 mg/L)：トリシクラゾール標準原液(500 mg/L)及びメプロニル標準原液(500 mg/L)それぞれ 1.0 mL を 25 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、混合標準溶液(20 mg/L)を調製した。次いで、その 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、添加用混合標準溶液(各 1.0 mg/L)を調製した。

・チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 添加用混合標準溶液(10 mg/L、5.0 mg/L 及び 1.0 mg/L)：チアクロプリド標準原液(500 mg/L)1.0 mL、ピフルブミド標準原液(200 mg/L)2.5 mL、及びピフルブミド代謝物 B 標準原液 2.5 mL を 25 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た。その 10.0 mL、5.0 mL 又は 1.0 mL をそれぞれ 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、添加用混合標準溶液(10.0 mg/L、5.0 mg/L 又は 1.0 mg/L)を調製した。

#### 検量線用混合標準溶液の調製

各種標準溶液を希釈・混合し、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、5 点以上の測定用混合標準溶液選択し検量線用混合標準溶液とした。

#### **B-2. 装置**

- ・超遠心粉碎機：ZM-200  
[Retsch 製]
- ・小型粉碎機：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. 5.114)  
[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-3. 試料の調製

#### B-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 200 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-3-2. 管理用試料の調製

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。各管理用試料の調製方法は以下のとおりである。

##### 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 になるようにトリシクラゾール及びメプロニル標準品を添加することで管理用試料を調製した。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 2.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 1 mg/kg になるようにチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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。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-4. 分析

#### B-4-1. 分析対象化合物

稲の栽培時にはトリシクラゾール並びにメプロニルを、チャノキの栽培時にはチアクロプリド並びにピフルブミ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。ピフルブミドに関しては、ピ



フルブミド代謝物 B (3'-isobutyl-1,3,5-trimethyl-4'-[2,2,2-trifluoro -1-methoxy-1-(trifluoromethyl)ethyl] pyrazole- 4-carboxanilide (P-NH)が残留物の定義に含まれる。

インカード試料作製方法の詳細は、加藤による報告書を参照のこと。

## B-4-2. 分析法

### B-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トリシクラゾール及びメプロニルを対象とする基本分析法として公示一斉分析法(LC/MS 一斉試験法 I)及び個別分析法(トリシクラゾール/農産物、アラクロール等メプロニルを含む/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。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 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、アセトンを加えて正確に 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。

#### 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トリシクラゾール及びメプロニルを対象とする 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、茶試料に含まれるチアクロプリド及びピフルブミドを対象とする基本分析法として、公示一斉分析法(LC/MS 一斉試験法 I)及び個別分析法(ピフルブミド/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、チアクロプリド及びピフルブミドを対象にそれぞれ以下の分析法を構築し使用した。

##### ・チアクロプリド

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 2 mL 分取し、メタノールで 25 mL に定容し、保存安定性試験においてはこれを測定用溶液とした。その他の分析においては、定容した溶液の 2 mL を分取し、メタノールで 10 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。

#### ・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 4 mL 分取し、メタノールで 25 mL に定容し、保存安定性試験においてはこれを測定用溶液とした。その他の分析においては、定容した溶液の 2.5 mL を分取し、メタノールで 10 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 QuEChERS 法

本研究では、茶試料に含まれるチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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 25 mL に定容した。チアクロプリドの分析時には定容液 2mL を分取しメタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析時には定容液 2.5 mL を分取しメタノールで 10 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。

#### **B-4-2-2. 測定条件**

1) トリシクラゾール測定のための 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(40 : 60)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 4  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

2)メプロニル測定のための 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

3)チアクロプリド測定のための 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(65 : 35)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 1  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

4)ピフルブミド及びピフルブミド代  
謝物 B 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 : 4  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

### B-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-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。

#### 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  
分析法によるトリシクラゾール並び  
にメプロニルの分析時には、下式に従  
い、試料における濃度を算出した。

・トリシクラゾール濃度(mg/kg) = 検  
量線から求めた重量(ng) 20 mL/注入量  
( $\mu$ L) $\times$ 200 mL/1 mL $\times$ 1/10 g

・メプロニル濃度(mg/kg) = 検量線か  
ら求めた重量(ng) $\times$ 20 mL/注入量  
( $\mu$ L) $\times$ 200 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 法によるトリシクラゾール並びにメプロニルの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・トリシクラゾール濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 100 mL / 注入量(μL) × 10 mL / 0.5 mL × 1/5 g

・メプロニル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 100 mL / 注入量(μL) × 10 mL / 0.5 mL × 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チアクロプリド、ピフルビミド及びピフルブミド代謝物 B の分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・チアクロプリド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 注入量(μL) × 200 mL / 2 mL × 10 mL / 2 mL × 1/5 g

・ピフルブミド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 注入量(μL) × 200 mL / 4 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/5 g

・ピフルブミド代謝物 B 濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 注入量(μL) × 200 mL / 4 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/5 g × 25 mL / 注入量(μL) × 200 mL / 4 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/5 g

#### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

EN15662 に基づき構築した QuEChERS 法によるチアクロプリド、

ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

・チアクロプリド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 注入量(μL) × 10 mL / 0.5 mL × 20 mL / 2 mL × 1/2 g

・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng) × 25 mL / 注入量(μL) × 10 mL / 0.5 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/2 g

#### **B-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、計算により推定した。インカード試料における各種農薬残留物濃度、及び残留濃度を考慮し決定した管理試料における濃度の定量性の保証を推定目的とした。推定した LOQ の範囲は 0.08 mg/kg ~ 0.5 mg/kg である。

#### **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トリシクラゾール、メプロニル、チアクロプリド、ピフルブミドを対象とする分析法は、アセトンあるい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/MS)、GC-FTD あるいは GC-NPD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。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。構築した基本分析法、及び QuEChERS 法を、本報告の方法 B-1-4-2.に示した。構築した分析法を用い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た。また、コントロール試料からは、分析対象化合物としたトリシクラゾール、メプロニル、チアクロプリド、ピフルブミド、ピフルブミド代謝物 B は検出されなかった。

#### 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、分析が適切に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 になるようにトリシクラゾール及びメプロニル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。得られた分析値に基づき推定した結果、玄米中のトリシクラゾール及びメプロニル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 3%未満、回収率は 90%~105%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トリシクラゾール及びメプロニルの分析値を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、QuEChERS 法を用いた場合のトリシクラゾール回収率が若

干低値となった。これらの回収率を与えたトリシクラゾール分析値を対象に 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、メプロニ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 になるようにチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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。得られた分析値に基づき推定した結果、茶試料中のチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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. マトリクス効果の検証**

分析法に従い得られたクロマトグラムからは、分析対象化合物に由来する左右対称のピークが検出され、その測定を妨害するピークがないことが確認されていた。このクロマトグラムによる確認に加え、測定用溶液に標準品を添加したマトリクス添加標準溶液の測定を通じて、試料マトリクス由来成分の測定に対する影響を検証した。

コントロール試料を基本分析法及び QuEChERS 法により操作し、測定用溶液調製時に管理用試料の添加濃度にあわせて標準品を添加した。こうして調製したマトリクス添加標準溶液と、溶媒を用いて通常どおり調製した対応する濃度の標準溶液を交互に 2 回測定し、マトリクス添加標準溶液から得られたピーク面積値と溶媒標準溶液から得られたピーク面積値の比を求めた。トリシクラゾールのピーク面積値比は基本分析法で 1.024、QuEChERS 法で 1.002、メプロニルのピーク面積値比は基本分析法で 0.987、QuEChERS 法で 0.980、チアクロプリドのピーク面積値比は基本分析法で

1.028、QuEChERS法で1.039、ピフルブミドのピーク面積値比は基本分析法で1.005、QuEChERS法で1.001、ピフルブミド代謝物Bのピーク面積値比は基本分析法で0.989、QuEChERS法で0.992であった。いずれの化合物についても、基本分析法とQuEChERS法ともに、分析値のバイアスにつながるような試料由来マトリクス成分が測定用溶液に含まれていないこと、すなわち、いわゆるマトリクス効果がないことが確認された。

#### **CD-1-1-4. 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、玄米試料の場合には0日目及び44日目に、茶試料の場合には0日目及び110日目に基本分析法を用いて併行分析(n=2)した。玄米管理用試料に含まれるトリシクラゾール及びメプロニルを対象に、保存後0日目と44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44日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、トリシクラゾール及びメプロニルのそれぞれについて94%及び95%であった。これらの結果により、トリシクラゾールとメプロニルは、凍結保存された試料において最低44日間は安定であること

が確認された。

#### **茶試料**

茶管理用試料に含まれるチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物Bを対象に、保存後0日目と110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110日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物Bのそれぞれについて109%、99%及び101%であった。これらの結果により、チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物Bは、凍結保存された試料において最低110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。なお、分析までの凍結保存期間は、玄米試料については約40日、茶試料については約80日であり、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。その結果、玄米インカード試料から得られたトリシクラゾールの分析値は、基本分析法を用いた場合には 1.819 mg/kg～1.887 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 1.850 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 1.752 mg/kg～1.856 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 1.820 mg/kg であった。QuEChERS 法により得られた分析値の範囲が若干、低値側に広いが平均値はよく一致しており、unpaired 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 95%～100% と推定された。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、玄米に含まれるトリシクラゾー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。

先述のとおり、トリシクラゾールを含む管理用試料を用いた検討においては、基本分析法に比べ QuEChERS 法により得られる分析値が若干低値となり unpaired t-test を用いた検定により有意差が認められている。つまり、トリシクラゾールに関しては、管理用試料とインカード試料を用いた検討

の間で検定結果が異なることとなったが、その原因は不明である。インカード試料分析時には、基本分析法と QuEChERS 法の抽出力が同程度になった結果かもしれないが証明はできない。管理用試料の濃度が 0.1 mg/kg であるのに対し、インカード試料の濃度がその 20 倍程高いことが分析値に影響した可能性もある。小数試料の繰り返し分析結果から区別することが困難な程に、性能差が小さいともいえるだろう。このような場合、実際に分析する試料により近い特性を持つと考えられるインカード試料の分析に基づく性能評価結果を優先すべきと考える。

玄米インカード試料から得られたメプロニルの分析値は、基本分析法を用いた場合には 1.309 mg/kg～1.366 mg/kg の範囲であり平均値は 1.339 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 1.318 mg/kg～1.382 mg/kg の範囲であり平均値は 1.362 mg/kg であった。これらの分析値を対象に、unpaired t-test を用いた検定を行った結果、有意差が認められなかった(P<0.01)。基本分析法と QuEChERS 法を用いて得られる分析値に有意差が認められなかったことは、管理用試料の場合と同じである。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 98%～103% と推定された。こ



の結果に基づき、妥当性が確認されたと判断してよい。

トリシクラゾール及びメプロニルの logPow はそれぞれ 1.41 及び 3.66、水溶解度は 596.0 mg/L(20-25℃)及び 8.23 mg/L(20℃)であり、トリシクラゾールの脂溶性が比較的強く水溶性が高いものの、これらの物理的・化学的特性は分析値に影響を与えなかったものと考えられた。これまでの研究において、エトフェンプロックスやブプロフェジンのよう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ている。しかし、logPow や水溶解度を指標とした脂溶性の高さ以外の要素が、試料となる食品と農薬残留物の組合せによっては、QuEChERS 法の性能に影響を与える可能性も考えられる。

#### 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。その結果、茶インカード試料から得られたチアクロプリドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 10.91 mg/kg~11.15 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 11.00 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 10.54 mg/kg~10.75 mg/kg の範囲に含まれ平

均値は 10.66 mg/kg であった。上記のとおり、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたチアクロプリド分析値の範囲には重複がない。このことは、一般に考えれば、分析に起因す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。unpaired 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 96%~98%と推定された。

茶インカード試料から得られたピフルブミドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 1.98 mg/kg~2.08 mg/kg の範囲であり平均値は 2.05 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 1.97 mg/kg~2.04 mg/kg の範囲であり平均値は 2.01 mg/kg であった。基本分析法と QuEChERS 法により得られたピフルブミド分析値は良く一致しており範囲の重なりも非常に大きかった。unpaired t-test を用いた検定により有意差も認められていない。そのため、先述のトリシクラゾールと同様に、管理用試料から得られた分析値とインカード試料から得られた分析値との間で検定結果が矛盾することになった。検定結果に矛盾を生じた原因についても、トリシクラゾールと同様に不明である。ただし、トリシクラゾー

ルについて得られた結果の原因の1つとして考察した濃度については、ピフルブミドについては2倍程度の違いしかないため、原因から除外されるものとする。判断についても同じであり、実際の検査試料により性質が類似したインカード試料の分析値に基づく評価結果を尊重すべきと考える。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96%~99%と推定された。

茶インカード試料から得られたピフルブミド代謝物 B の分析値は、基本分析法を用いた場合には 3.95 mg/kg~4.21 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 4.13 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 3.77 mg/kg~3.96 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 3.88 mg/kg であった。上記のとおり、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたピフルブミド代謝物 B の分析値の範囲にはほぼ重複がなく、チアクロプリド分析値の分布に類似していた。unpaired 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 91%~96%と推定された。

基本分析法と QuEChERS 法を用いて管理用試料(添加試料)から得られたピフルブミド分析値には有意差が認められたが、インカード試料から得ら

れた分析値には有意差が認められなかった。その原因は不明である。一方で、チアクロプリド並びにピフルブミド代謝物 B については、インカード試料と管理用試料から得られた分析値が同じ傾向を示しており、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、管理用試料の分析結果からも推測可能であったかもしれない。

チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の logPow はそれぞれ 1.26、5.34 及び 5.02、水溶解度は 185.0 mg/L(20-25°C)、 $2.7 \times 10^{-4}$  mg/L(20-25°C)、及び  $1.23 \times 10^{-2}$  mg/L(20°C)であることから、チアクロプリドは水溶性が高く、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B は脂溶性が高い。先に言及したとおり、玄米インカード試料を用いた研究からは、エトフェンプロックスやブプロフェジンのような脂溶性の高い農薬残留物が対象となった場合に、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。一方で、茶インカード試料を用いたこれまでの研究によって、脂溶性が大きく異なるジノテフラン(logPow;-0.549)、トルフェンピラド(logPow; 5.61)ともに、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示されていた。チアクロプリド並びにピフルブミド代謝物 B を対象とした場合に、基本分析法により得られる分析値に比べて QuEChERS 法により得られる分析値が有意に小さくなる結果もまた、脂溶性や水溶解度以外の特性が基本分析法と QuEChERS 法との性能

差の要因になること、さらに性能差の要因となる要素が食品と農薬残留物の組合せによっては異なることを示唆している。しかし、基本分析法と QuEChERS 法との間で性能差を生じる要因を明らかにするためには、食品と農薬残留物のより多様な組合せを対象にするなど、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 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 4 年度貿易統計(令和 5 年 4 月 27 日)によると、輸出額は 99 兆 2262 億円、輸入額は 120 兆 9770 億円となり、輸出から輸入を差し引いた貿易収支は 21 兆 7509 億と 2 年連続の赤字となっている。食料品については輸出額が 1.2 兆円である一方、輸入額が 9.6 兆円であるために純輸入額が 8.4 兆円にもなり、世界一の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輸出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、国内の農産品等の輸出先国において、該当する品目に農薬等の MRL が設定されていない場合や、設定されていたとしてもその値がわが国に比べ低い場合への対応がこれにあたる。世界標準の MRL 設定においては、加工試験の実施とその結果の評価が求められる。しかし、わが国においては求められていない。また、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現状がある。

そこで本分担研究では、わ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品について加工係数を算出することを目的とした。令和 2 年度及び令和 3 年度の研究において、米を原材料とする加工試験として、輸出産品になる可能性のあるこめ油及び消費量の最も多い炊飯米の加工係数とマスバランスを算出した。また、令和 3 年度の研究においては、茶を原材料とする加工試験として、飲料茶の加工係数とマスバランスも算出した。本年度研究においては、これまでの研究とは異なる農薬残留物を含む米及び荒茶を原材料とし、炊飯米と飲料茶を作製する加工試験を継続して実施した。

### B. 研究方法

#### B-1. 米加工試験

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トリシクラゾール及びメプロニルを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製した。米・インカード試料の作製に関して、

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。

インカード試料として得られた玄米の一部を、精米度合いを 9%として精米し 1.78 kg の米糠と 17.3 kg の白米を得た。本研究では、玄米、糠、精白米、炊飯米を試験対象とし、マスバランス及び加工係数を算出した。

### B-1-1. 炊飯米の調理

炊飯時の白米の研ぎ方は様々な方法があり、調査の結果、一様とはならなかった。そのため、令和 2 年度の研究において、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も、これまでの研究における実施内容を継続するために、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とおりである。

炊飯釜に約 480 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 回繰り返した。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砕した。

## 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チアクロプリド及びピフルブミ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製した。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。令和 3 年度の研究において実施したインターネット等調査の結果に基づき規定した淹れ方を基本として、飲料茶を調製した。具体的な飲料茶の調製方法は以下のとおりである。

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 250 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 試行した。

### 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、精白米及び炊飯米の 4 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、トリシクラゾール及びメプロニル、また茶加工品目における分析対象化合物は、チアクロプリド、ピフルブミド、及びピフルブミド代謝物 B 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 Slim-J C18-C(500 mg)はジューエルサイエンス株式会社製を使用した。その他の試薬等の詳細は荒川による分担報告書を参照のこと。

#### 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、4 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、アセトン 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ン 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、アセトンを加え 200 mL に定容した。定容後の溶液 1 mL を分取し、メタノールで 20 mL に定容した溶液を、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。一例として荒茶を分析対象品目、チアクロプリド

を分析対象化合物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。定容した溶液 2 mL を分取しメタノールで 25 mL に定容後、さらに 2 mL を分取しメタノールで 10 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

トリシクラゾー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(LC-30AD)

(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 μm)

(ジュ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(40 : 60)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 4 μL

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 190、163 m/z

#### C. D. 結果及び考察

##### CD-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 2022 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 -18.1°C、最低温度は -20.5°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。

##### CD-2. 炊飯調理

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 67.3% が家庭内で消費されているとの調査結果が示されていることから、令和 2 年度及び令和 3 年度の研究に引き続き、本年度の研究においても、炊飯米の加工試験は家庭用炊飯器を用いて行った。

収穫された玄米 45.6 kg からその一

部(20 kg)を分取し搗精し、米糠 1.78 kg と精白米 17.3 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。

炊飯調理の 1 試行目においては、0.45 kg の精白米から 1.03 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 1.04 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 1.00 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。

### CD-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。チアクロプリド残留物を含む茶インカード試料を用いた調製結果を例として示す。飲料茶調製の結果、1 試行目において 223.0 g の飲料茶 1、237.5 g の飲料茶 2、24.7 g の茶殻が得られた。2 試行目においては、226.7 g の飲料茶 1、241.2 g の飲料茶 2、24.3 g の茶殻が得られた。試行の間で収量の違いはなかった。

### CD-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、本研究に用いたトリシクラゾール及びメプロニル分析法の LOQ は、分析対象品目が玄米の場合には 0.08 mg/kg、糠、精白米、及び炊飯米の場合には 0.01 mg/kg であると推定された。またチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 分析法の LOQ は、分析対象品目が荒茶の場合には 0.4 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。玄米並びに荒茶を対象に推定される LOQ は要求事項の一部として設定した LOQ に比べて高値となったが、作製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、玄米については 0.1 mg/kg、また糠、精白米及び炊飯米については 0.01 mg/kg になるようにトリシクラゾールあるいはメプロニル標準品を添加し、玄米試料については 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 4.5%であった。回収率は全品目を通じて 80%~103%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チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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 4.6%であった。回収率は全品目を通じて 84%~105%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。

#### CD-5. 炊飯米の加工係数とマスバランス

トリシクラゾール及びメプロニル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製した。作製した米・インカード試料を原料として、炊飯米を調理した。玄米の搗精は 1 試行で、精白米から炊飯米への調理工程は 2 試行で実施した。その結果得られた玄米、糠、精白米及び炊飯米の 4 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。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推定を試みた。

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、玄米に含まれるトリシクラゾール残留物の 49%が精白米となる部分に局在していること、またメプロニル残留物の 68%が糠となる部分に局在していることが明らかとなった。令和 2 年度並びに令和 3 年度研究の結果を合わせて考察すれば、農薬残留物の脂溶性と糠への局在性との間に相関が示されたといえる。具体的にいえば、ジノテフラン(-0.549)、スルホキサフロル(0.8)、トリシクラゾール(1.41)、メプロニル(3.66)、ブプロフェジン(4.8)、エトフェンプロックス(7.05)の順に糠におけるマスバランスの値が大きくなる傾向が確認された(括弧内の数値は logPow)。

炊飯調理の結果からは、トリシクラゾールとメプロニルのマスバランスがそれぞれ 87.9%と 48.0%に減少することが示された。炊飯米への加工係数はトリシクラゾールについて 0.22、メプロニルについて 0.06 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。

## CD-6. 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、チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B のマスバランス及び加工係数を算出した。チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B を残留物として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チアクロプリド残留物の 28%が飲料茶 1 に、また約 23%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 51%であった。ピフルブミド残留物については、荒茶に含まれていた量の 0.4%が飲料茶 1 に、また 0.3%が飲料茶 2 に含まれていた。茶殻に含まれる量の割合は 78%であった。ピフルブミド代謝物 B については、0.6%が飲料茶 1 に、また 0.7%が飲料茶 2

に含まれていた。茶殻に含まれる量の割合は 79%であった。マスバランスの合計はチアクロプリドについて 1.01、ピフルブミドについて 0.79、ピフルブミド代謝物 B について 0.80 となった。この結果からは、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B が加工によりわずかに分解等したことも考えられる。

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、チアクロプリドについては、飲料茶 1 で 0.0062 並びに 0.0058、飲料茶 2 で 0.0048 並びに 0.0058 であり、ピフルブミドについては、飲料茶 1 で 0.000079 並びに 0.000076、飲料茶 2 で 0.000054 並びに 0.000057、フルブミド代謝物 B については、飲料茶 1 で 0.00014 並びに 0.00015、飲料茶 2 で 0.00012 並びに 0.00014、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、令和 2 年度及び令和 3 年度研究において作製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炊飯米

加工試験及び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考え

える。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

農産品等々の輸出には、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インポートトレランス申請して設定される MRL 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を輸出先国担当部局に提出し、インポートトレランスの設定を申請することが必須である。そのことに関連して、農林水産省や農薬メーカーは、厚生労働省が食品衛生法に基づいて設定した MRL を輸出先国が受け入れるよう依頼していた。しかし、2 例の作物残留試験(作残試験)は、海外先進国で MRL を設定するには不十分とされているため、現在では農林水産省が資金援助をしてメーカーが追加の作残試験を実施し、輸出先国に対するインポートトレランス申請時にメーカーがその結果を提出している。

一昨年度、厚生労働省と農林水産省との協議により、作残試験が 8 例実施されており、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

ある有効成分については、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 委員会による MRL 設定に貢献し、また欧米等先進国においてインポートトレランス申請による MRL 設定を進めるためには、農林水産省だけでなく厚生労働省も、JMPR (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues)や欧米諸国による MRL 設定の方法や考え方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評価方法を確立する必要がある。

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 設定、並びに Codex MRL、及びインポートトレランス申請による輸出先国での MRL 設定に不可欠である。現在、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 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。本 Drafting Group は、2018 年に設置され、同年 12 月にジュネーブで会合を持ち論点を検討した。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、厚生労働省は Drafting Group の会議に積極的に参加する必要がある。そこで本研究では、改訂 GD の設定に貢献することを目的に Drafting Group に参加した。

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残試験であっても、わが国の適正農業規範により規定される農薬使用基準(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。そこで本研究では、わが国の GAP の特殊性も考慮した上で、海外で実施された作残試験のデータが MRL 設定に使用可能であるかについて、JMPR に提出された作残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

**B-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**

約 4 週間に 1 回の頻度で開催された全体会議(Zoom によるバーチャル会議)に参加し、適宜発言した。

## **B-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**

海外において実施された作残試験のデータがわが国における MRL 設定に使用可能かについて、以下に示す順に従い検証した。

- (1) 昨年度選択した 23 種の農薬有効成分の中から、2000 年以降に新規剤としての評価または再評価がされている有効成分を抽出した。
- (2) 2022 年に評価された有効成分については、本報告書作成の時点で JMPR Evaluation が公表されていなかったため、検証には含めなかった。
- (3) 上記(1)並びに(2)、及び何らか別の理由で本研究の対象から除外した成分以外の有効成分について、昨年特定した食品(作物)(群を含む)41 種の登録使用条件のうち、使用方法(例えば葉面散布、雑草への直接散布、土壌散布、種子処理など)と休薬期間(PHI)を調査し、その中から最短の PHI を抽出した。
- (4) 上記食品(作物)41 種の作残試験で JMPR に提出されたものの実施条件のうち、有効成分ごとに使用方法と最終使用時から試料採取までの日数(DALA)を抽出した。

(5) 上記の(3)と(4)を比較し、同一または同様の使用方法であり、最短 PHI±25%で試料が採取されている作残試験データを抽出した。

(6) 上記によって選択された作物について、JMPR に提出された作残試験データごとに使用量・濃度、使用回数等を記述した。また、同様の情報をわが国の登録情報を対象に調査し、そのうちから Critical GAP を選択した。

(7) 抽出された作残試験データごとに(6)の使用量または濃度を比較し、同一(25%ルールを適用)または Proportionality concept を適用できる条件であれば、当該作残試験データを用いて、JMPR で決定された Residue definition に従って、MRL 案を推定した。その際、必要に応じて OECD MRL Calculator を使用した。

## C. D. 結果及び考察

### CD-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

本文書案は、当初は 2022 年半ばの完成を目指していたが、参加者の関連組織における非公式なコメント要請を通じて、大きな進歩は成し遂げているものの、外部にはわかりにくい記述が多いことが指摘されたこと、リモートだけの作業では進行が遅いことな

どから、完成は 2023 年末を目指すこととなった。令和 4 年度における議論の中心も、令和 3 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った。現在の議論のポイントは以下の通りである。

### 残留物の定義に入れるかどうかを決定するための Decision tree の改訂と説明文の整合

昨年度 Decision tree については議論がほぼ完了したが、今年度はさらに、過程の重複がないようにや、理解しやすくなるようになどを目的として、Decision tree を改訂した。さらに本文もそれに合わせて改訂した。

毒性サブグループが毒性評価について本文を改訂し、ほぼ終了した。

### Conjugates と Bound residues について

本年度に本格的な議論をする予定であったが、2023 年中に議論することとなった。

### 未同定代謝物の扱い

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については、暴露評価の不確実性に関する短いテキストを加えることとなった。

### 飲料水に関する記述

飲料水に関する記述を米国・カナダが作成した。欧州連合とは検討方法が異なるため、必ずしも同じ方法で飲料水の Residue definition を検討する必要はないことを追加した。

#### 章立ての再検討

論理を追いやすいように何度も検討が繰り返されている。

#### それ以外の論点

非公式なコメント提供期間に、数多くのコメントが提出された。その多くは理解を助けるための改訂の要請であったが、技術的な問題については現在も検討中である。

対面形式での会議を 2023 年秋に実施することが検討されており、本文書の完成は、2023 年末の予定である。

### **CD-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**

#### **CD-2-1. 詳細な検討の対象とする有効成分の決定**

①再評価が 2000 年より前に実施されている有効成分

- Cartap
- 2,4-PA dimethylamine (2.4-D)
- Diazinon
- Methyl bromide

②新規評価または再評価が 2022 年に実施されたが、Evaluation が未公表であるため、評価に使えない有効成分

- Methidathion
- Trifluralin

③その他の理由で本研究における評価の対象には適さない有効成分

- Maneb, Mancozeb, Thiram

Dithiocarbamates 類として評価されており、個別に評価されていないため。

- Thiophanate-methyl, Benomyl

2017 年 JMPR で Carbendazim、Benomyl、Thiophanate-methyl が再評価の予定であったが、Carbendazim の毒性データが提出されず、評価は完了できなかった。その後も JMPR の議題に載っても Benomyl のデータは提出されなかった。Thiophanate-methyl の作残試験の結果が 2017 年に提出されているが、評価が完了しなかったため、Residue definition が決定されておらず、本研究で評価できない。

- Dinotefuran

主要メーカーが日本の会社である比較的新しい有効成分であるため、日本の作残データも新しく、JMPR にも提出されている。

④上記①~③の検討結果を踏まえ、以下に示す 10 種の有効成分を本研究の対象とした。

- Glyphosate
- Bentazone
- Chlorothalonil (TPN)
- Captan
- Fenitrothion (MEP)
- Acephate
- Propineb
- Dichlobenil (DBN)
- Glufosinate
- Pendimethalin

このうち、除草剤が 5 剤、殺菌剤が 3 剤、殺虫剤が 2 剤である。

#### CD-2-2. 10 種の有効成分の登録使用条件との比較

10 種の有効成分について、作物ごとの使用方法及び最終使用時から試料採取までの日数(DALA)・休薬期間(PHI)・使用時期を調査した。その結果として、JMPR に作残試験データが提出されており、わが国に農薬登録のある作物の情報を選択して抽出し整理した。なお、調査の結果、Propineb 及び Dichlobenil(DBN)については、本研究による検討の対象とすることが可能な作残試験データがないことが明らかとなった。本調査を進めるにあたり、以下が留意事項としてあげられた。

- ・混合剤を含め多くの製剤が登録されている有効成分においては、同じ剤型であっても Critical GAP の特定が困難であること。

• Glyphosate などでは、広い範囲の作物群に登録があるため、JMPR に提出されたほとんどの作残試験データと比較が可能である。ただし、JMPR に提出された作残試験データがすべて葉面散布によるものであるのに対して、わが国における使用は、雑草に向けて播種・定植前に散布するものであるため、JMPR の提出された作残試験データの多くは、わが国における MRL 設定には使用できなかったこと。

本検討の結果として、以下に示す 8 種の有効成分と食品の組合せ(33 組合せ)について、さらに検討を行うこととした。

- Glyphosate: だいず、とうもろこし (GM)、茶
- Bentazone: たまねぎ、こめ
- Chlorothalonil(TPN): たまねぎ、ねぎ、メロン、トマト、いんげんまめ、にんじん、ばれいしょ
- Captan: なし、ぶどう、いちご、メロン
- Fenitrothion(MEP): りんご、えだまめ、だいず、こめ
- Acephate: キャベツ、いんげんまめ(未成熟)、いんげんまめ
- Glufosinate: オレンジ、ばれいしょ
- Fendimethalin: たまねぎ、ねぎ、リーキ、非結球レタス、だいず、にんじん、アスパラガス、こめ



### CD-2-3. 8つの有効成分と各種食品との組合せにおける農薬使用条件の比較と MRL の推定

更なる検討のために選択した8種の有効成分と食品との33通りの組合せについて、JMPRに提出された作残試験データから当該有効成分の使用量・濃度(情報がある場合)を抽出し、わが国において登録されている使用量・濃度と比較した。JMPR 作残試験データに含まれる残留物濃度の由来を明確にするために、残留物の定義についても整理した。その上で、わが国の GAP に整合する条件で実施された作残試験により得られた残留物濃度データを選択し、それらを使用して MRL を推定した。その際、より高い使用量や、より遅い時期での使用の結果、残留物濃度が<LOQ の場合には、その結果も活用した。また、必要に応じて、Proportionality concept 並びに OECD MRL Calculator を活用した。

本総括報告書においては、検討結果の一例を以下に示す。全ての検討結果並びにその詳細は、山田による分担研究報告書を参照されたい。

#### Glyphosate

- ・だいず(Desiccation use)

JMPR に提出された作残試験の多くの例で、わが国の GAP に比べて散布回数が1回多かった。しかし前3回の

散布は最終的な残留物の濃度に大きな影響を与えていないように見えた。コントロール区の濃度が散布区の濃度に比べて3分の1から同程度の値を示す3例を除外して Proportionality concept を最終使用量に対して適用して計算すると、有効な残留物の濃度は以下となった。1.26、1.31、1.73、2.44、2.44、3.32、3.32、4.21、5.14、5.32、7.09、7.09、7.53、8.86、8.86、10.4、12.0、13.1、14.6、15.3、16.8、16.8、18.4、20.2、21.3 mg/kg。これらの濃度データから、OECD MRL Calculator を活用して推定された MRL の値は 40 mg/kg となった。

- ・とうもろこし(GM)

わが国の GAP(出芽前使用)に整合した GAP に基づく作残試験データは無かった。

- ・茶

わが国の GAP に整合した GAP に基づき実施された作残試験は4例しかなかった。JMPR による評価の後に、わが国の GAP が変更になったことが考えられる。例数不足のために、MRL を推定することはできなかった。

#### Bentazone

- ・たまねぎ

DALA がわが国の PHI に整合する作残試験を抽出した。ただし、農薬の使用時期はより遅くなっていた。使用量

が約倍量であるため、Proportionality concept を活用すると、有効な残留物の濃度は $<0.005 \times 7$ 、0.01 mg/kg となり、推定された MRL は 0.015 mg/kg となった。

・こめ

DALA がわが国の使用基準に設定されている PHI に整合する作残試験は 4 例しかなかった。そのうち農薬使用回数が整合している作残試験は 2 例しかなかった。さらに、中国で実施された作残試験ではもみ米が、わが国で実施された作残試験では玄米が分析されていた。例数不足のために、MRL を推定することはできなかった。

### Chlorothalonil (TPN)

・たまねぎ

DALA はわが国の使用基準により規定される PHI と整合していたが、使用濃度が Proportionality concept を提供できないほどに高くまた、使用回数が少なかった。作残試験例数は十分であったが、上記の理由により、MRL の推定に使用する作残試験データとしては不適切であった。

・ねぎ

DALA はわが国の使用基準により規定される PHI と整合していたが、使用濃度が Proportionality concept を提供できないほどに高くまた、使用回数が多かった。例数が 3 しかないこともあ

り、MRL の推定に使用する作残試験データとしては不適切であった。

・メロン

DALA がわが国の PHI に整合する作残試験を抽出した。なお、PHI に比べてより長い DALA における残留物濃度がより高値である場合には、その作残試験データを採用した。Proportionality concept を活用すると、有効な残留物の濃度は 0.01、0.02、0.05、0.07、0.09、0.11、0.12、0.19、0.20、0.25 mg/kg となり、推定された MRL は 0.5 mg/kg となった。

・トマト

Proportionality concept の活用が可能な作残試験データも含めて 1 例しかなく、例数不足のために、MRL を推定することはできなかった。

・いんげんまめ

DALA がわが国の使用基準に設定されている PHI に整合しており、使用濃度がより高く Proportionality concept の活用が可能な作残試験データを抽出した。Proportionality concept を活用すると、有効な残留物の濃度は  $0.04 \times 3$ 、0.08、0.10、 $0.11 \times 2$  mg/kg となり、OECD MRL Calculator を用いて推定された MRL は 0.3 mg/kg となった。

・にんじん

活用可能な作残試験データが 2 例しかなく、例数不足のために MRL を推定することはできなかった。

・ばれいしょ

わが国の GAP により規定される使用濃度の3倍以上高い濃度で葉面散布された作残試験により得られた残留物濃度は、一例を除き $<0.01$  mg/kg であった。その一例の濃度も  $0.01$  mg/kg であり、Proportionality concept を活用し調整された濃度は $<0.01$  mg/kg となった。十分な例数の作残試験データの全てにおいて残留物濃度が $<0.01$  mg/kg であることから、MRL は  $0.01$  mg/kg として推定された。

#### CD-2-4. 推定された MRL のまとめ

8 種類の有効成分と食品による 33 通りの組合せの中で、7 種類の有効成分について、わが国の GAP に基づく 19 の MRL を推定することができた。なお、わが国の GAP に基づく作残試験データを抽出し解析しているため、JMPR により同一の作残試験データから推定された MRL と数値が一致するとは限らない。また、JMPR の評価後に GAP が変更になっていた場合にも、異なる MRL が推定される可能性がある。さらに、OECD MRL Calculator や Proportionality concept の導入前に評価された残留試験データも多いため、考え方や評価手法の違いにより異なる MRL が推定されている可能性もある。以上のことは全て、定期的な再評価が必要であることを示している。

わが国の GAP が希釈倍率を規定している場合には、Proportionality concept を適用することができない場合が多かった。具体的には、わが国の GAP によって規定される散布液の濃度が低く、その濃度と比べて4倍以上高い濃度で作残試験が行われているために、Proportionality concept を適用することができず、結果として作残試験データを MRL の推定に使えないことが多かった。有効成分濃度の低い散布液を大量に散布することは、水資源に負荷をかけることになる。そのため、諸外国ではより高濃度の散布液を用いて、水使用量を低減することが多い。また、低濃度で大量に散布した場合と、より高濃度で少量を散布した場合との間で総使用量の差が大きいことも多く、今後、農薬製剤のラベルには単位面積当たりの使用量を記載するように変更するのが良いのではないかと考える。または、散布量表示も義務とすることにより、使用量を比較することができるようになる。そうするとさらにいくつかの基準値が設定できるようになる。

#### CD-2-5. 提言

・使用基準の記載が煩雑であり、植物防疫の観点からラベルが作成されている。使用者のためにも、MRL 策定のためにも改善が必要

- 個別の病害に対する使用基準ではなく、使用方法や使用料・濃度について病害をまとめて書くべき。行も少なくなり、他の記載が可能となる
- 特に古い有効成分の場合、製造者・販売者が異なると、同じ剤型・同じ濃度の製剤でも、使用料や回数が異なっていることがあり、Critical GAPを決定するのが困難であった。これは使用者にとっても使用基準通りに使うことを困難にする。同一剤型・濃度であれば、同じ使用基準とするようにすべきではないか。
- 当該剤の使用回数と当該有効成分を含む剤の総使用回数についての記載が、剤や作物によって不整合である。古い有効成分の場合に顕著であり、新しい有効成分の場合にはあまり問題はない。

・新しい剤や新しいラベルでは単位面積当たりの使用量が記載されているが、希釈して散布する古い剤の場合、希釈倍率と水量が記載されている。前者は義務であり、後者は慣行であるとされているが、それを期する公文書はない。それを公的に規定するべき。

・「野菜」、「果樹」、「麦類」など作物群に対して登録があり、これらに

属する個別の作物に対しても登録がある場合、「野菜」、「果樹」などから、それらが削除されていない場合や、大分類と同じ使用方法であるのに、個別に記載している場合などがあり、整理が必要である。これも古い有効成分の場合によく見られた。

・欧米のラベルには記載されているが日本のラベルには記載されていない事項がある。

- 複数回使用可能な剤の使用間隔：慣行として7日とのことだが、これも公文書にはないとのこと。

・2023年末には、OECDのResidue definitionに関するガイダンス文書が完成し、2024年早々にはOECD文書となることが予想されることから、厚生労働省においても、今後はそれに則ったResidue definitionの策定が必要となる。そのためには、植物・動物代謝試験や土壌中の動態、転作への影響等を評価する必要がある。

## 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, 中村歩, 渡邊文子, 河野洋一, 伊佐川聡, 加藤拓, 荒川史博, 松田りえ子, 畝山智香子: 玄米インカード試料を用いた

QuEChERS 法と公定法との性能比較,  
第 45 回残留農薬分析研究会プロシ  
ディング, 45, 171-180 (2022)

## 2. 学会発表

渡邊敬浩, 永山敏廣, 中村歩, 渡邊文  
子, 河野洋一, 伊佐川聡, 加藤拓, 荒川  
史博, 松田りえ子, 畝山智香子: 玄米イ  
ンカード試料を用いた QuEChERS 法と  
公定法との性能比較, 第 45 回残留農薬  
分析研究会, 2022, 11.24

渡邊敬浩, 永山敏廣, 中村歩, 渡邊文子,  
河野洋一, 伊佐川聡, 加藤拓, 荒川史博,

松田りえ子, 畝山智香子: 玄米インカー  
ド試料を用いた QuEChERS 法の厳密な  
性能評価, 日本農薬学会第 48 回大会,  
2023, 3.10

## 3. 特記事項

・ Zoom meetings of the Drafting Group  
on Definition of Residue(平均 4 週間に  
1 回。1 回当たり 1.5 時間から 2 時間)  
に参加

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4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 Tricyclazole と Mepronil に暴露された稲と Thiachloprid と Pyflubumide 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期日ならびに使用間隔が最小となるように、農薬を散布し、収穫後に試料調整を行った。

次に、公示試験法による各農薬成分（稲：Tricyclazole と Mepronil；茶：Thiachloprid、Pyflubumide）の分析を玄米と荒茶を用いて行った。その結果、公示分析法で十分信頼性が担保できる玄米中の Tricyclazole と Mepronil 濃度及び荒茶中の Thiachloprid、Pyflubumide 濃度を含有したインカード試料が作成できることが示された。

#### 研究協力者

国立医薬品食品衛生研究所安全情報部・客員研究員

山田友紀子

農研機構植物防疫研究部門果樹茶病虫害防除研究領域

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年目は、1年目と同様に稲を対象にして、玄米に含まれる Sulfoxaflo 並びに Buprofezin 残留物について検討した。加えて、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。3年目に当たる本年度は、稲を対象にして、玄米に含まれる Tricyclazole 並びに Mepronil と茶を対象にして荒茶に含まれる Thiacloprid 並びに Pyflubumide とその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、過去二年度（R2-R3 年度）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過去二年度（R2-R3 年度）と同

じ約 17a の水田を使用した。また、各処理区は、過去二年度（R2-R3 年度）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 4 年 3 月 24 日に播種し、同年 4 月 21 日に苗を定植した。定植時に除草剤としてフェントラザミド・ベンゾピシクロン・メタンスルフロン粒剤（商品名天空ジャンボ；日産化学工業株式会社）を使用した。

定植した苗の株間は 30 cm、畝間は 24 cm とし、栽植密度は 13.9 本  $m^{-2}$  とした。各処理区の面積は 200  $m^2$  とし、うち外周 50  $m^2$  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、トリシクラゾール（商品名クミアイ ビームゾル；成分濃度 Tricyclazole 20.0%；クミアイ化学工業株式会社）とメプロニル（商品名バンタック水和剤 75；成分濃度 Mepronil 75.0%；クミアイ化学工業株式会社）とした。トリシクラゾール剤は、1000 倍希釈で、4 回の散布を 7 日間隔で行った。メプロニル剤は 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用法に則り決定した。

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 4 年 7 月

27 日）、収穫 21 日前（令和 4 年 8 月 3 日）、収穫 14 日前（令和 4 年 8 月 10 日）、収穫 7 日前（令和 4 年 8 月 17 日）に散布した。すなわち、トリシクラゾールは休薬期間を 7 日で計 4 回、メプロニルは休薬期間を 7 日で計 3 回の農薬散布を行った。トリシクラゾールとメプロニル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 4 年 8 月 24 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、籾摺り後に直ちに玄米とし -20°C 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。品種は、昨年度と同様に品種「やぶきた」を用いた。試験圃場は、昨年度の試験圃場に隣接した約 30a 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、栽植密度は約 1.8 株 m<sup>2</sup>、高さは 0.48 m であった。各処理区の面積は 20 m<sup>2</sup> (1.8 m×11.1 m) とした。被覆資材(ダイオラッセル 1700 黒、70-75%遮光)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、チアクロプリド(商品名バリアード顆粒水和剤;成分濃度 Thiachloprid 30.0%;バイエルクロップサイエンス株式会社)とピフルブミド(商品名ダニコングフロアブル;成分濃度 Pyflubumide 20.0%;日本農薬株式会社)とした。チアクロプリド剤とピフルブミド剤は、2000 倍希釈で、1 回の散布を摘採 7 日前(令和 4 年 4 月 22 日)に行った。茶の生育ステージは 3 葉期であった。チアクロプリド剤とピフルブミド剤の最大使用回数は 1 回であり、本試験においても最小使用間隔(7 日間)で 1 回の散布とした。

収穫(令和 4 年 4 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、可搬式摘採機(落合刃物工業 OCHIAI V8-X2HD 1070-3)を用いてサンプルに偏りがでない様に区全体から採取(摘採)した。機械収穫では生葉以外の枝なども混入するため、これらを除いた。選別された各試験区の摘採葉(生葉)約 250 g ずつをそれぞれ清浄なナイロン網袋に詰め、清浄な紙を敷いた浅いコンテナに並べて生葉保冷庫(10℃)で一時保管した後に

蒸熱処理(約 45 sec; 101℃; 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目標温度 80℃にするために約 120 min の風乾処理(30 min で 3 回繰り返し)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、-30℃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トリシクラゾールとメプロニル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。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL (0.05 g 相

当) 分取し、減圧濃縮、窒素乾固後にメタノールで 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。

### 3)-2 茶 (荒茶)

約 100 g の荒茶 (無処理区は約 200 g) 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、茶試料に含まれるチアクロプリド及びトピフルブミド及びピフルブミド代謝物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、それぞれ以下の分析法を構築し使用した。

チアクロプリドは、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 2 mL 分取し、メタノールで 10 mL に定容し測定用溶液とした。ピフルブミド及びピフルブミド代謝物は、チアクロプリドと同様に、試料 5.0 g に水

20 mL を加え 30 分間放置した。ここからチアクロプリドと異なり、アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とした。定容液を 2.5 mL 分取し、メタノールで 10 mL に定容し、これを試験溶液とした。

## 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、無処理区で 110.8(±2.9) cm、農薬処理区で 113.0(±1.0) cm であり、茎数は無処理区で 30.7(±7.8) 本、農薬処理区で 24.1(±6.2) 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、本年度も過去二年度 (R2-R3 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（ $\text{g m}^{-2}$ ）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。

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

玄米収量は、無処理区  $453.3(\pm 78.2) \text{ g m}^{-2}$  と農薬処理区  $514.4(\pm 27.2) \text{ g m}^{-2}$  であり、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、一穂粒数、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）

荒茶に調整する際、摘採葉（生葉）から均一に採取した。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。

無処理区では、1 g の生葉から荒茶に調整された量は、0.19 g であり、ピフルブミド区では 0.19 g、チアクロプリド区では 0.20 g であり、各試験区から調整された荒茶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

玄米と荒茶の各農薬成分の残留濃度を表 4 から表 7、チアクロプリド代謝物 B 濃度を表 8 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トリシクラゾール濃度は  $1.849 (\pm 0.028) \text{ mg kg}^{-1}$ 、一方のメプロニル濃度は、 $1.339 (\pm 0.019) \text{ mg kg}^{-1}$  であった。

基本分析法を用いて得られた荒茶試料におけるチアクロプリド濃度は  $10.997 (\pm 0.085) \text{ mg kg}^{-1}$ 、一方のピフルブミド濃度は  $2.053 (\pm 0.035) \text{ mg kg}^{-1}$  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、トリシクラゾール（Tricyclazole 20.0%）とメプロニル（Mepronil 75.0%）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、チアクロプリド（Thiacloprid 30.0%）とピフルブミド（Pyflubumide 20.0%）をそれぞれ単独で使

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

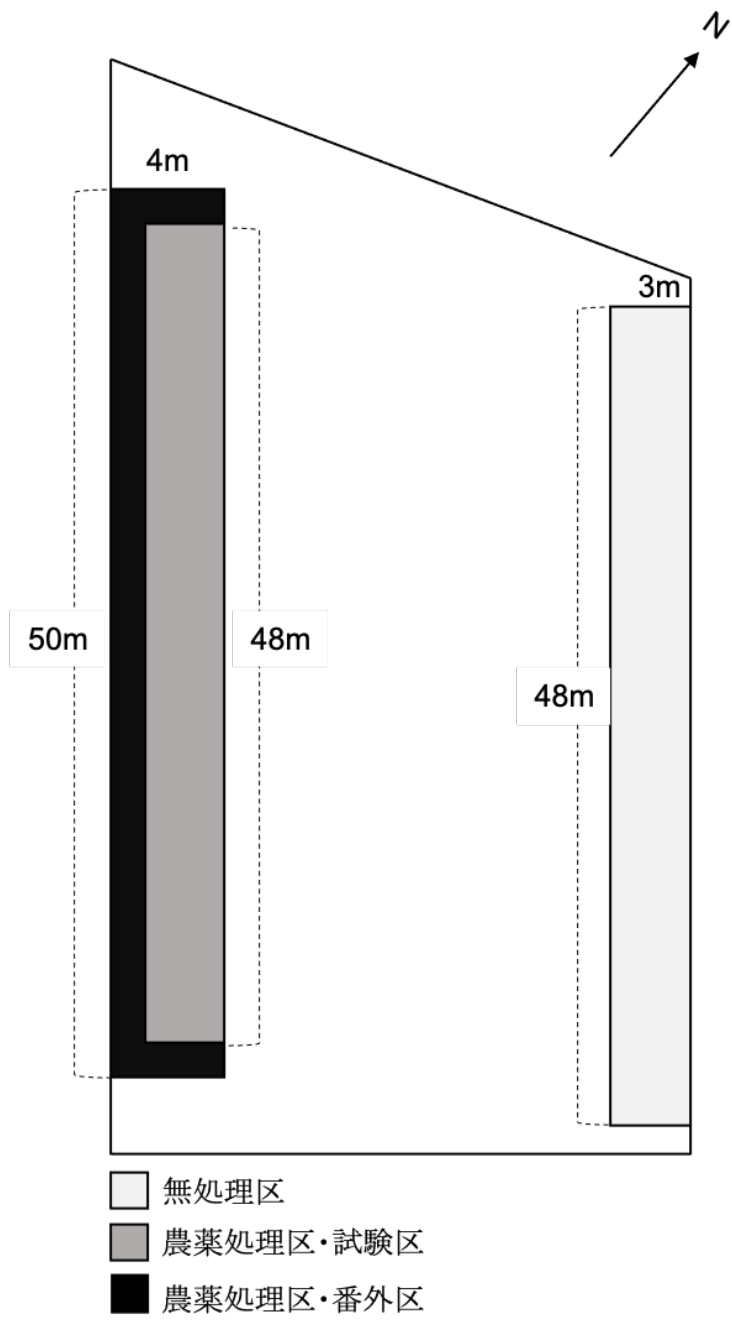
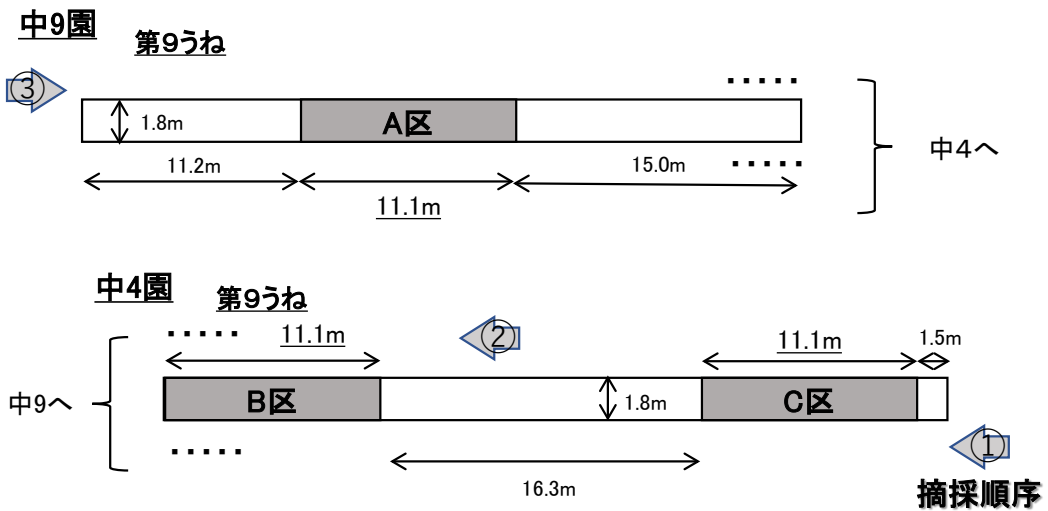
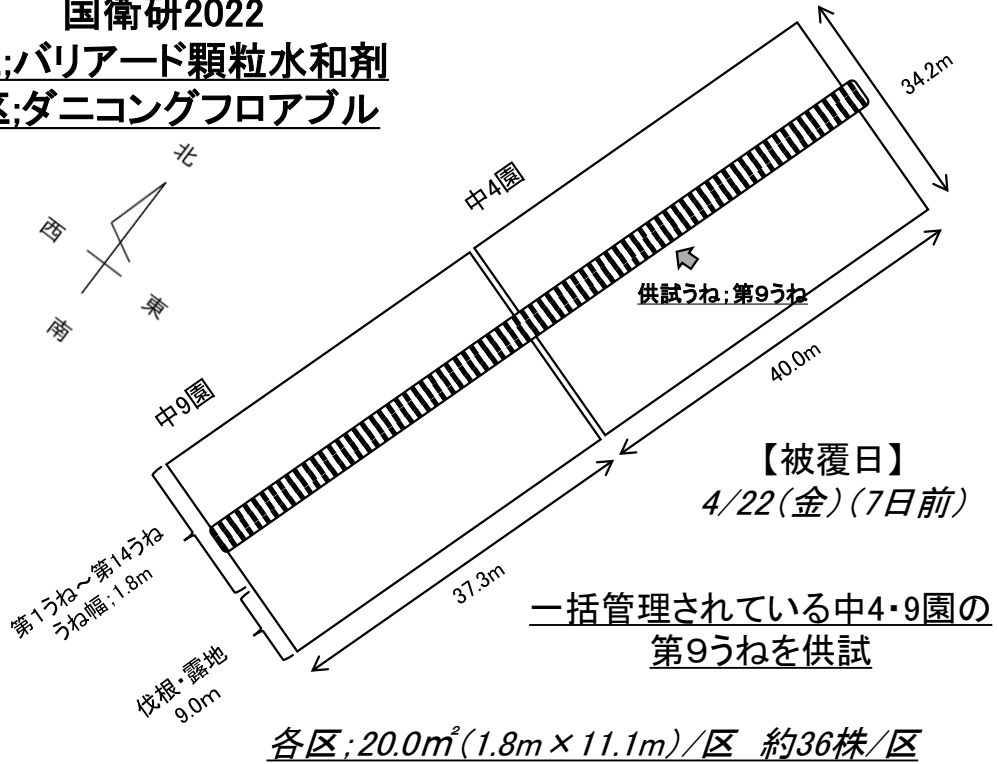


図1 インカード試料作成のための稲栽培試験圃場概況

【供試園;中4・9園】  
**国衛研2022**  
**A区;バリアード顆粒水和剤**  
**B区;ダニコングフロアブル**



【散布日】  
 処理B区、A区; 4/22(金)(摘採・加工7日前)  
 【摘採・加工日】  
 無処理区C、処理B区、A区; 4/29(金)

図2 インカード試料作成のための茶試料栽培試験圃場概況

表 1 茶栽培圃場における農薬使用履歴（直近一年分）

作物名	農薬名・商品名 (有効成分・濃度)	処理 年月日	希釈倍率
茶	ガンバ水和剤 (ジアフェンチウロン・50.0%)	21/07/06	1000 倍
茶	エクシレル SE (シアントラニリプロール・10.2%)	21/07/06	2000 倍
茶	トレファノサイド乳剤 (トルフルラリン・44.5%)	21/07/16	250 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%)	21/07/16	200 倍
茶	オンリーワンフロアブル (テブコナゾール・20.0%)	21/07/20	2000 倍
茶	スプラサイド乳剤 40 (DMTP・40.0%)	21/07/20	1000 倍
茶	トレファノサイド乳剤 (トルフルラリン・44.5%)	21/07/20	250 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%)	21/07/20	200 倍
茶	ディアナ SC (スピネトラム・11.7%)	21/08/21	5000 倍
茶	アルバリン顆粒水溶剤 (ジノテフラン・20.0%)	21/09/06	2000 倍
茶	ダコニール 1000 (TPN/40.0%)	21/09/06	1000 倍
茶	コテツフロアブル (クロルフェナピル・10.0%)	21/09/21	2000 倍
茶	エンセダン乳剤 (プロフェノホス・40.0%)	21/11/02	1000 倍
茶	フジドーLフロアブル (塩基性硫酸銅・23.0%)	21/11/02	500 倍
茶	ブリグロックス L (ジクワットジブロミド・7.0%、 パラコートジクロリド・5.0%)	21/11/12	200 倍

茶	フルート MC (ピリプロキシフェン・9.0%)	22/03/02	1000 倍
	バスタ液剤 (グルホシネート・18.5%)	22/03/23	200 倍
茶	トレファノサイド (トリフルラリン・44.5%)	22/03/23	250 倍



表2 無処理区および農薬処理区における稲の生育データ（収量構成要素）

No.	株数	幹長	茎数	茎葉重	穂重	穂数	一穂粒数	登熟歩合	千粒重	収量	
	(株/m <sup>2</sup> )	(cm)		(g)	(穂数/株)		(粒数/穂)		(整玄米数/粒数)		整玄米重/1000粒
無処理	1	14	112.0	33	60	50	26	71.7	91.1	23	542.7
	2	14	107.5	37	60	50	37	62.4	65.4	20	419.2
	3	14	112.8	22	50	40	18	79.0	87.6	23	397.9
	AVE	14	110.8	31	57	47	27	71.0	81	22	453.3
	STD	0	2.9	7.8	5.8	5.8	9.5	8.3	13.9	1.7	78.2
	CV	0	0.026	0.253	0.102	0.124	0.353	0.118	0.171	0.079	0.173
	<hr/>										
No.	株数	幹長	茎数	茎葉重	穂重	穂数	一穂粒数	登熟歩合	千粒重	収量	
	(株/m <sup>2</sup> )	(cm)		(g)	(穂数/株)		(粒数/穂)		(整玄米数/粒数)		整玄米重/1000粒
処理区	4	14	113.5	28	55	50	23	84	84.8	23	523.4
	5	14	113.7	17	45	35	17	108	91.4	23	536.1
	6	14	111.9	27.4	54	45	24.2	81	84.1	22.4	483.8
	AVE	14	113.0	24	51	43	21	91	87	23	514.4
	STD	0	1.0	6.2	5.5	7.6	3.9	14.8	4.0	0.3	27.2
	CV	0	0.009	0.256	0.107	0.176	0.180	0.163	0.047	0.015	0.053

表3 無処理区および農薬処理区における荒茶の調整量

試験区	蒸熱前	蒸熱後茶葉重量	乾燥後	荒茶調整量
	茶葉重量	(乾燥前茶葉重量)	茶葉重量	(乾燥後茶葉重量/蒸熱前茶葉重量)
		(g)		(g)
無処理	5096	5157	976	0.19
ピフルブミド	5004	5088	968	0.19
チアクロブリド	4836	4811	948	0.20
AVE				0.19
STD				0.002
CV				0.012

表 4 玄米試料におけるトリシクラゾールの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	1.819
②	1.887
③	1.874
④	1.859
⑤	1.841
⑥	1.819
平均	1.849
CV(%)	1.53

表 5 玄米試料におけるトメプロニルの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	1.309
②	1.366
③	1.343
④	1.344
⑤	1.331
⑥	1.341
平均	1.339
CV(%)	1.39

表 6 荒茶試料におけるチアクロプリドの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	11.023
②	10.913
③	10.948
④	10.977
⑤	11.154
⑥	10.969
平均	10.997
CV(%)	0.77

表 7 荒茶試料におけるピフルブミドの分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	2.076
②	1.984
③	2.060
④	2.055
⑤	2.071
⑥	2.072
平均	2.053
CV(%)	1.69

表 8 荒茶試料におけるピフルブミド B の分析結果 (mg/kg)

試行	基本分析法
①	4.070
②	3.950
③	4.165
④	4.207
⑤	4.182
⑥	4.210
平均	4.131
CV(%)	2.47

令和4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

国際統合した食品安全行政の下でこそ、農産物等の輸出が促進されうる。農薬残留物の規制に関する国際統合としては、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。インポートトレランス申請時には、規制目的で使用可能な、農産物等に含まれる農薬残留物を対象とする簡易で迅速な分析法を輸出先国に提示することも必要とされる。しかし、そのような分析法のわが国における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、農産物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、メプロニル並びにトリシクラゾールの残留物を含む玄米・インカード試料、及びチアクロプリド並びにピフルブミド(及びピフルブミド代謝物 B)を含む茶・インカード試料の作製に成功し、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とともに、性能差について考察した。

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

農研機構植物防疫研究部門果樹茶病虫害防除研究領域

佐藤安志

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

農林水産物・農産加工品(農産品等)の輸出促進は、現在のわが国における重要な政策の1つであり政府方針である。令和3年には、この政府方針に沿った取組の成果として、農産品等の輸出額が初めて1兆円を達成した。今後も輸出額を継続的に増加させるためには、政府方針に沿った取組の基礎となり、輸出先国による受容性の向上につながることから、食品安全行政の国際整合を進めることが極めて重要である。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の際には、農薬残留物濃度データ等の他に、規制目的で使用可能な簡易で迅速な分析法の提示が求められる。しかし、これまでのわが国においては、そのような分析法の開発事例は少なく、また十分に検証されてもおらず、その結果、国内導入も進んでいない。より高性能であるが煩雑な工程を含む分析法が主として、現在も広く用いられている。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。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インポート申請時等において提出が求められるだけでなく、作物残留試験データの取得にも利用され始めている。国内においても、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重要課題の1つである。

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)に着目して、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

- ・チアクロプリド標準品：純度 98.1% (富士フィルム和光純薬製)
- ・トリシクラゾール標準品：純度 98.85% (Dr.Ehrenstorfer 製)
- ・ピフルブミド標準品：純度 98.6% (富士フィルム和光純薬製)
- ・ピフルブミド代謝物 B 標準品：純度 99.4% (富士フィルム和光純薬製)
- ・メプロニル標準品：純度 99% (富士フィルム和光純薬製)

#### 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

- ・チアクロプリド標準原液：チアクロプリド標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容全量フラスコに入れた。アセトンを加え、超音波を照射して溶解した後定容し、これをチアクロプリド標準原液(500 mg/L)とした。
- ・トリシクラゾール標準原液：トリシクラゾール標準品 25 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、トリシクラゾール標準原液(500 mg/L)とした。
- ・メプロニル標準原液：メプロニル標準品 25 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、メプロニル標準原液(500 mg/L)とした。
- ・ピフルブミド標準原液：ピフルブミド標準品 10 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、ピフルブミド標準原液(200 mg/L)とした。
- ・ピフルブミド代謝物 B 標準原液：ピフルブミド代謝物 B 標準品 10 mg を精密に量り、上記と同様に調製し、ピフルブミド代謝物 B 標準原液(200 mg/L)とした。

##### 添加用混合標準溶液の調製

- ・トリシクラゾール及びメプロニル添加用混合標準溶液(各 1.0 mg/L)：トリシクラゾール標準原液(500 mg/L)及びメプロニル標準原液(500 mg/L)それぞれ 1.0 mL を 25 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、混合標準溶液(20 mg/L)を調製した。次いで、その 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、添加用混合標準溶液(各 1.0 mg/L)を調製した。

・チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 添加用混合標準溶液(10 mg/L、5.0 mg/L 及び 1.0 mg/L)：チアクロプリド標準原液(500 mg/L)1.0 mL、ピフルブミド標準原液(200 mg/L)2.5 mL、及びピフルブミド代謝物 B 標準原液 2.5 mL を 25 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た。その 10.0 mL、5.0 mL 又は 1.0 mL をそれぞれ 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、添加用混合標準溶液(10.0 mg/L、5.0 mg/L 又は 1.0 mg/L)を調製した。

#### 検量線用混合標準溶液の調製

トリシクラゾール及びメプロニルの場合には表 1 に、チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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**

- ・超遠心粉碎機：ZM-200  
[Retsch 製]
- ・小型粉碎機：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. 5.114)  
[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碎機を用いて粉碎することにより、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。小型粉碎機を用いて約 100 g のインカード試料及び約 200 g のコントロール試料を粉碎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とおりである。

#### 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 になるようにトリシクラゾール及びメプロニル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(1 mg/L)0.5 mL を、それぞれ量りとし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 2.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 1 mg/kg になるようにチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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、添加用混合標準溶液(10 mg/L)200 µL を、それぞれ量りとし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製に用いる農薬有効成分の選択においては、残留の程度、土壌残留等による圃場への影響、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、稲の栽培時にはトリシクラゾール並びにメプロニルを、チャノキの栽培時にはチアクロプリド並びにピフルブミ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。ピフルブミドに関しては、ピフルブミド代謝物 B



(3'-isobutyl-1,3,5-trimethyl-4'-[2,2,2-trifluoro-1-methoxy-1-(trifluoromethyl)ethyl]pyrazole-4-carboxanilide (P-NH)が残留物の定義に含まれる。なお、ピフルブミドの残留物の定義は、わが国と国際標準である JMPR との間で一致していない。わが国における規制を目的とした残留物の定義にはピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B が含まれる。一方、JMPR による残留物の定義には、暴露評価を目的とする場合のみ、ピフルブミド代謝物 B(P-NH)が含まれる。

インカード試料の作製方法については、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。

トリシクラゾール(Tricyclazole):1.41

メプロニル(Mepronil):3.66

チアクロプリド(Thiacloprid):1.26

ピフルブミド(Pyflubumide):5.34

ピフルブミド代謝物 B (P-NH) :5.02

## 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トリシクラゾール及びメプロニル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(LC/MS 一斉試験法 I)及び別添2及び別添3に示した個別分析法(トリシクラゾール/農産物、アラクロール等メプロニルを含む/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。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 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、アセトンを加えて正確に 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トリシクラゾール及びメプロニルを対象とする 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、茶試料に含まれるチアクロプリド及びピフルブミ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(LC/MS 一斉試験法 I)及び別添 4 に示した個別分析法(ピフルブミド/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、チアクロプリド及びピフルブミドを対象にそれぞれ以下の分析法を構築し使用した。

##### ・チアクロプリド

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 2 mL 分取し、メタノールで 25 mL に定容し、保存安定性試験においてはこれを測定用溶液とした。その他の分析においては、定容した溶液の 2 mL を分取し、メタノールで 10 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。

##### ・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトン 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残

留物にアセトン 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 4 mL 分取し、メタノールで 25 mL に定容し、保存安定性試験においてはこれを測定用溶液とした。その他の分析においては、定容した溶液の 2.5 mL を分取し、メタノールで 10 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 QuEChERS 法

本研究では、茶試料に含まれるチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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 25 mL に定容した。チアクロプリドの分析時には定容液 2mL を分取しメタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析時には定容液 2.5 mL を分取しメタノールで 10 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 2g とすることが明記されている。

#### B-1-4-2-2. 測定条件

1) トリシクラゾール測定のための 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(40 : 60)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 4  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 表 3 のとおり

2) メプロニル測定のための 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 4 のとおり

3) チアクロプリド測定のための 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(65 : 35)

流量 : 0.2 mL/min

注入量 : 1  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 表 5 のとおり

4) ピフルブミド及びピフルブミド代謝物

B 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 : 4  $\mu$ L

コリジョンガス : アルゴン

モニターイオン等 : 表 6 のとおり

#### 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トリシクラゾール並びにメプロニルの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

- ・トリシクラゾール濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) 20 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 1 mL × 1/10 g
- ・メプロニル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 20 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 1 mL × 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 法によるトリシクラゾール並びにメプロニルの分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

- ・トリシクラゾール濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 100 mL / 注入量 (μL) × 10 mL / 0.5 mL × 1/5 g
- ・メプロニル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 100 mL / 注入量 (μL) × 10 mL / 0.5 mL × 1/5 g

#### 保存安定性試験時の分析

保存安定性試験におけるトリシクラゾール並びにメプロニルの分析時には、下式

に従い、試料における濃度を算出した。

- ・トリシクラゾール及びメプロニル濃度 (mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 25 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 2 mL × 1/10 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チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

- ・チアクロプリド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 25 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 2 mL × 10 mL / 2 mL × 1/5 g
- ・ピフルブミド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 25 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 4 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/5 g
- ・ピフルブミド代謝物 B 濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 25 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 4 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/5 g × 25 mL / 注入量 (μL) × 200 mL / 4 mL × 10 mL / 2.5 mL × 1/5 g

#### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

EN15662 に基づき構築した QuEChERS 法によるチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析時には、下式に従い、試料における濃度を算出した。

- ・チアクロプリド濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 25 mL / 注入量 (μL) × 10 mL / 0.5 mL × 20 mL / 2 mL × 1/2 g
- ・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量 (ng) × 25 mL / 注入量 (μL) × 10 mL / 0.5 mL × 10

mL/2.5 mL×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、以下のとおり、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

・トリシクラゾールについて：0.0008 ng×20 mL/4 μL×200 mL/1 mL×1/10 g=0.08 mg/kg

・メプロニルについて：0.0004 ng×20 mL/2 μL×200 mL/1 mL×1/10 g=0.08 mg/kg

##### 玄米試料を対象とする QuEChERS 法の LOQ

・トリシクラゾールについて：0.0008 ng×100 mL/4 μL×10 mL/0.5 mL×1/5 g=0.08 mg/kg

・メプロニルについて：0.0004 ng×100 mL/2 μL×10 mL/0.5 mL×1/5 g=0.08 mg/kg

##### 茶試料を対象とする基本分析法の LOQ

・チアクロプリドについて：0.0002 ng×25 mL/1 μL×200 mL/2 mL×10 mL/2 mL×1/5 g=0.5 mg/kg

・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B について：0.0016 ng×25 mL/4 μL×200 mL/4 mL×10 mL/2.5 mL×1/5 g=0.4 mg/kg

##### 茶試料を対象とする QuEChERS 法の LOQ

・チアクロプリドについて：0.0002 ng×25 mL/1 μL×10 mL/0.5 mL×20 mL/2 mL×1/2 g=0.5 mg/kg

・ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B について：0.0016 ng×25 mL/4 μL×10

mL/0.5 mL×10 mL/2.5 mL×1/2 g=0.4 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 4 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トリシクラゾール、メプロニル、チアクロプリド、ピフルブミドを対象とする分析法は、アセトンあるい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/MS)、GC-FTDあるいはGC-NPD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。測定系を同一にすることにより、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って考えた。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 5、図 6～図 10 に示す。図 1～図 5 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トリシクラゾール、メプロニル、チアクロプリド、ピフルブミド、ピフルブミド代謝物 B 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行程を含む、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しれない。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、分析が適切に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トリシクラゾール及びメプロニルの MRL はそれぞれ 3 mg/kg と 2 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製している。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トリシクラゾール及びメプロニルの濃度を 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 になるようにトリシクラゾール及びメプロニル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 法により得られたトリシクラゾール及びメプロニル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、玄米中のトリシクラゾール及びメプロニル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 3%未満、回収率は 90%～105% 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トリシクラゾール及びメプロニルの分析値を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、QuEChERS 法を用いた場合のトリシクラゾール回収率が若干低値となった。これらの回収率を与えたトリシクラゾール分析値を対象に unpaired 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、メプロニ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チアクロプリド及びピフルブミドの MRL はそれぞれ 25 mg/kg と 50 mg/kg である。ピフルブミドに対する MRL は、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B をピフルブミドに換算したものの和として設定されている。従って、ピフルブミド残留物の濃度が MRL の値を下回り、食品規格に適合しているかを判定するための検査においては、ピフルブミド並びにピフルブミド代謝物 B の両方が分析対象化合物となる。

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製している。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チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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 になるようにチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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 法により得られたチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析値をそれぞれ表 9、表 10 及び表 11 に示す。

本研究においては、EN15662 を基礎として構築した QuEChERS 法を荒茶に適用する場合の試料量は、当該規格の指示に従い 2 g とした。これに対し、公的に示された分析法を基礎として構築した基本分析法を荒茶に適用する場合の試料量は、公的に示された分析法の指示に従い 5 g とした。その結果として、性能を比較する分析法の試料量に違いが生じた。なお、QuEChERS 法を荒茶に適用する場合の試料量を 5 g とした場合、水並びにアセトニトリルを添加した後のスラリー状態が十分でないことは、昨年度の研究成果として報告したとおりである。スラリー状態を改善するための水やアセトニトリル添加量の増加が容易に考えられるが、どのような量と比率で増加するかによって異なる分析法に派生することを意識することが重要であると考える。

茶試料中のチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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 unpaired 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. マトリクス効果の検証

図1～図5に示したクロマトグラムにより、分析対象化合物に由来する左右対称のピークが検出され、その測定を妨害するピークがないことが確認された。このクロマトグラムによる確認に加え、測定用溶液に標準品を添加したマトリクス添加標準溶液の測定を通じて、試料マトリクス由来成分の測定に対する影響を検証した。

コントロール試料を基本分析法及び QuEChERS 法により操作し、管理用試料の添加濃度にあわせて標準品を添加した。こうして調製したマトリクス添加標準溶液と、溶媒を用いて通常どおり調製した対応する濃度の標準溶液を交互に 2 回測定し、

マトリクス添加標準溶液から得られたピーク面積値の平均値と溶媒標準溶液から得られたピーク面積値の平均値の比を求めた。トリシクラゾールのピーク面積値比は基本分析法で 1.024、QuEChERS 法で 1.002、メプロニルのピーク面積値比は基本分析法で 0.987、QuEChERS 法で 0.980、チアクロプリドのピーク面積値比は基本分析法で 1.028、QuEChERS 法で 1.039、ピフルブミドのピーク面積値比は基本分析法で 1.005、QuEChERS 法で 1.001、ピフルブミド代謝物 B のピーク面積値比は基本分析法で 0.989、QuEChERS 法で 0.992 であった。いずれの化合物についても、基本分析法と QuEChERS 法ともに、分析値のバイアスにつながるような試料由来マトリクス成分が測定用溶液に含まれていないこと、すなわち、いわゆるマトリクス効果がないことが確認された。

### CD-1-1-4. 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、玄米試料の場合には 0 日目及び 44 日目に、茶試料の場合には 0 日目及び 110 日目に基本分析法を用いて併行分析(n=2)した。結果を試料ごとに以下に示す。

#### 玄米試料

0.1 mg/kg の濃度でトリシクラゾール及びメプロニルを含む玄米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、トリシクラゾール及びメプロニル



ともに、0日目と44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44日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、トリシクラゾール及びメプロニルのそれぞれについて94%及び95%であった。これらの結果により、トリシクラゾールとメプロニルは、凍結保存された試料において最低44日間は安定であることが確認された。

#### 茶試料

0.1 mg/kg の濃度でチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B を含む茶管理用試料を凍結保存の前後に分析した。表 13 に示したとおりチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B とともに、0日目と110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110日目の分析値の割合(残存率%)を計算した結果、チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B のそれぞれについて109%、99%及び101%であった。これらの結果により、チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B は、凍結保存された試料において最低110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。なお、分析までの凍結保存期間は、玄米試料については約40日、茶試料については約80日であり、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。得られたトリシクラゾールとメプロニルの分析値を表 14 及び図 11 に示す。

玄米インカード試料から得られたトリシクラゾールの分析値は、基本分析法を用いた場合には1.819 mg/kg~1.887 mg/kg の範囲に含まれ平均値は1.850 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には1.752 mg/kg~1.856 mg/kg の範囲に含まれ平均値は1.820 mg/kg であった。QuEChERS 法により得られた分析値の範囲が若干、低値側に広いが平均値はよく一致しており、**nopariid 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95%~100%と推定された(図 12)。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、玄米に含まれるトリシクラゾー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。

先述のとおり、トリシクラゾールを含む管理用試料を用いた検討においては、基本分析法に比べ QuEChERS 法により得られる分析値が若干低値となり noparid t-test を用いた検定により有意差が認められている。つまり、トリシクラゾールに関しては、管理用試料とインカード試料を用いた検討の間で検定結果が異なることとなったが、その原因は不明である。インカード試料分析時には、基本分析法と QuEChERS 法の抽出力が同程度になった結果かもしれないが証明はできない。管理用試料の濃度が 0.1 mg/kg であるのに対し、インカード試料の濃度がその 20 倍程高いことが分析値に影響した可能性もある。小数試料の繰り返し分析結果から区別することが困難な程に、性能差が小さいともいえるだろう。このような場合、実際に分析する試料により近い特性を持つと考えられるインカード試料の分析に基づく性能評価結果を優先すべきと考える。

玄米インカード試料から得られたメプロニルの分析値は、基本分析法を用いた場合には 1.309 mg/kg～1.366 mg/kg の範囲であり平均値は 1.339 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 1.318 mg/kg～1.382 mg/kg の範囲であり平均値は 1.362 mg/kg であった。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、有意差が認められなかった( $P < 0.01$ )。基本分析法と QuEChERS 法を用いて得られる分析値に有意差が認められなかったこと

は、管理用試料の場合と同じである。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 98%～103% と推定される(図 12)。この結果に基づき、妥当性が確認されたと判断してよい。

トリシクラゾール及びメプロニルの logPow はそれぞれ 1.41 及び 3.66、水溶解度は 596.0 mg/L(20-25 °C) 及び 8.23 mg/L(20°C)であり、トリシクラゾールの脂溶性が比較的強く水溶性が高いものの、これらの物理的・化学的特性は分析値に影響を与えなかったものと考えられた。これまでの研究において、エトフェンプロックスやブプロフェジンのよう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ている。しかし、logPow や水溶解度を指標とした脂溶性の高さ以外の要素が、試料となる食品と農薬残留物の組合せによっては、QuEChERS 法の性能に影響を与える可能性も考えられる。

#### 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。得られたチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の分析値を表 15 及び図 13 に示す。

茶インカード試料から得られたチアクロプリドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 10.91 mg/kg～11.15 mg/kg の範囲

に含まれ平均値は 11.00 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 10.54 mg/kg～10.75 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 10.66 mg/kg であった。上記のとおり、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたチアクロプリド分析値の範囲には重複がない。このことは、一般に考えれば、分析に起因す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 96%～98%と推定された(図 14)。

茶インカード試料から得られたピフルブミドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 1.98 mg/kg～2.08 mg/kg の範囲であり平均値は 2.05 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 1.97 mg/kg～2.04 mg/kg の範囲であり平均値は 2.01 mg/kg であった。基本分析法と QuEChERS 法により得られたピフルブミド分析値は良く一致しており範囲の重なりも非常に大きかった。noparid t-test を用いた検定により有意差も認められていない。そのため、先述のトリシクラゾールと同様に、管理用試料から得られた分析値とインカード試料から得られた分析値との間で検定結果が矛盾することになった。検定結果に矛盾を生じた原因についても、トリシクラゾールと同様に不明である。ただし、トリシクラゾールについて得られた結果の原因の 1 つとして考察した濃度については、ピフルブミドに

については 2 倍程度の違いしかないため、原因から除外されるものと考え。判断についても同じであり、実際の検査試料により性質が類似したインカード試料の分析値に基づく評価結果を尊重すべきと考える。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 96%～99%と推定された(図 14)。

茶インカード試料から得られたピフルブミド代謝物 B の分析値は、基本分析法を用いた場合には 3.95 mg/kg～4.21 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 4.13 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 3.77 mg/kg～3.96 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 3.88 mg/kg であった。上記のとおり、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたピフルブミド代謝物 B の分析値の範囲にはほぼ重複がなく、チアクロプリド分析値の分布に類似していた。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 91%～96%と推定された(図 14)。

基本分析法と QuEChERS 法を用いて管理用試料(添加試料)から得られたピフルブミド分析値には有意差が認められたが、インカード試料から得られた分析値には有意差が認められなかった。その原因は不明である。一方で、チアクロプリド並びにピフルブミド代謝物 B については、インカード試料と管理用試料(添加試料)から得られた分析値が同じ傾向を示してお

り、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)の分析結果からも推測可能であったかもしれない(表 9 及び表 11)。

チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の logPow はそれぞれ 1.26、5.34 及び 5.02、水溶解度は 185.0 mg/L(20-25°C)、 $2.7 \times 10^{-4}$  mg/L (20-25°C)、及び  $1.23 \times 10^{-2}$  mg/L (20°C)であることから、チアクロプリドは水溶性が高く、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B は脂溶性が高い。先に言及したとおり、玄米インカード試料を用いた研究からは、エトフェンプロックスやブプロフェジンのような脂溶性の高い農薬残留物が対象となった場合に、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。一方で、茶インカード試料を用いたこれまでの研究によって、脂溶性が大きく異なるジノテフラン(logPoW;-0.549)、トルフェンピラド(logPoW; 5.61)とともに、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示されていた。チアクロプリド並びにピフルブミド代謝物 B を対象とした場合に、基本分析法により得られる分析値に比べて QuEChERS 法により得られる分析値が有意に小さくなる結果もまた、脂溶性や水溶解度以外の特性が基本分析法と QuEChERS 法との性能差の要因になること、さらに性能差の要

因となる要素が食品と農薬残留物の組合せによっては異なることを示唆している。しかし、基本分析法と QuEChERS 法との間で性能差を生じる要因を明らかにするためには、食品と農薬残留物のより多様な組合せを対象にするなど、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, 中村歩, 渡邊文子, 河野洋一, 伊佐川聡, 加藤拓, 荒川史博, 松田りえ子, 畝山智香子: 玄米インカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較, 第 45 回残留農薬分析研究会プロシーディング, 45, 171-180 (2022)

### 2. 学会発表

渡邊敬浩, 永山敏廣, 中村歩, 渡邊文子, 河野洋一, 伊佐川聡, 加藤拓, 荒川史博, 松田りえ子, 畝山智香子: 玄米インカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較, 第 45 回残留農薬分析研究会, 2022, 11.24

渡邊敬浩, 永山敏廣, 中村歩, 渡邊文子, 河野洋一, 伊佐川聡, 加藤拓, 荒川史博, 松田りえ子, 畝山智香子: 玄米インカード試料を用いた QuEChERS 法の厳密な性能評価, 日本農薬学会第 48 回大会, 2023, 3.10

表 1 トリシクラゾール及びメプロニル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	20 mg/L	1	20
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
標準溶液N	0.00004	標準溶液K	1	10

[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～N 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 チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 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	20 mg/L	1	20
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
標準溶液N	0.00004	標準溶液K	1	10

[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～N 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(トリシクラゾール)

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)
トリシクラゾール	ESI(+)	190	163	-14	-25	3.4

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(メプロニル)

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)
メプロニル	ESI(+)	270	119	-10	-22	3.3

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(チアクロプリド)

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)
チアクロプリド	ESI(+)	253	126	-19	-22	10.1

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(ピフルブミド及びピフルブミド代謝物B)

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)
ピフルブミド	ESI(+)	536	155	-30	-30	7.3
ピフルブミド代謝物B	ESI(+)	466	382	-10	-37	5.7

表 7 玄米管理用試料(添加試料)に含まれるトリシクラゾールの分析結果

	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	0.1039	104	0.0973	97
Repeat 2	0.1038	104	0.0939	94
Repeat 3	0.1027	103	0.0947	95
Repeat 4	0.1028	103	0.0951	95
Repeat 5	0.1014	101	0.1001	100
Repeat 6	0.1012	101	0.0926	93
Mean	0.1026		0.0956	
SD	0.0011		0.0027	
RSD(%)	1.1		2.8	

表 8 玄米管理用試料(添加試料)に含まれるメプロニルの分析結果

	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	0.0980	98	0.09410	94
Repeat 2	0.1023	102	0.09494	95
Repeat 3	0.0959	96	0.09318	93
Repeat 4	0.0959	96	0.09458	95
Repeat 5	0.0963	96	0.09612	96
Repeat 6	0.0980	98	0.09345	93
Mean	0.0977		0.0944	
SD	0.0024		0.0011	
RSD(%)	2.5		1.1	

表 9 茶管理用試料(添加試料)に含まれるチアクロプリドの分析結果

	基本分析法		QuEChERS法	
	分析値	回収率	分析値	回収率
	mg/kg	%	mg/kg	%
Repeat 1	0.989	99	0.898	90
Repeat 2	0.975	98	0.917	92
Repeat 3	1.004	100	0.943	94
Repeat 4	0.958	96	0.927	93
Repeat 5	1.007	101	0.898	90
Repeat 6	1.026	103	0.903	90
Mean	0.993		0.914	
SD	0.024		0.018	
RSD(%)	2.5		2.0	

表 10 茶管理用試料(添加試料)に含まれるピフルブミドの分析結果

	基本分析法		QuEChERS法	
	分析値	回収率	分析値	回収率
	mg/kg	%	mg/kg	%
Repeat 1	0.997	100	0.946	95
Repeat 2	1.011	101	0.960	96
Repeat 3	1.006	101	0.980	98
Repeat 4	1.019	102	0.949	95
Repeat 5	1.006	101	0.920	92
Repeat 6	1.010	101	0.959	96
Mean	1.008		0.952	
SD	0.007		0.020	
RSD(%)	0.7		2.1	



表 11 茶管理用試料(添加試料)に含まれるピフルブミド代謝物 B の分析結果

	基本分析法		QuEChERS法	
	分析値	回収率	分析値	回収率
	mg/kg	%	mg/kg	%
Repeat 1	1.029	103	0.933	93
Repeat 2	1.068	107	0.942	94
Repeat 3	1.059	106	0.989	99
Repeat 4	1.049	105	0.920	92
Repeat 5	1.063	106	0.926	93
Repeat 6	1.037	104	0.882	88
Mean	1.051		0.932	
SD	0.015		0.035	
RSD(%)	1.5		3.7	

表 12 凍結保存安定性 (玄米試料)

保存日数	Repeat	トリシクラゾール		メプロニル	
		分析値(mg/kg)	残存率(%)	分析値(mg/kg)	残存率(%)
0日	1	0.0991		0.09881	
	2	0.0978		0.09625	
	Mean	0.10		0.10	
44日	1	0.0916		0.09099	
	2	0.0928		0.09350	
	Mean	0.09	94	0.09	95

表 13 凍結保存安定性 (茶試料)

保存日数	Repeat	チアクロプリド		ピフルブミド		ピフルブミド代謝物B	
		分析値(mg/kg)	残存率(%)	分析値(mg/kg)	残存率(%)	分析値(mg/kg)	残存率(%)
0日	1	0.0864		0.09204		0.09452	
	2	0.0837		0.08941		0.09001	
	Mean	0.09		0.09		0.09	
110日	1	0.1005		0.08969		0.09299	
	2	0.0848		0.09053		0.09352	
	Mean	0.09	109	0.09	99	0.09	101

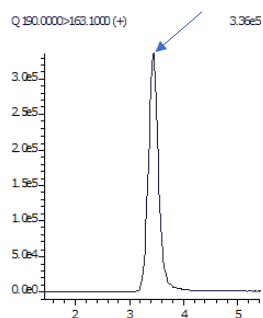
表 14 玄米インカード試料の分析結果

	トリシクラゾール		メプロニル	
	基本分析法	QuEChERS法	基本分析法	QuEChERS法
Rep.1	1.819	1.817	1.309	1.349
Rep.2	1.887	1.752	1.366	1.318
Rep.3	1.874	1.817	1.343	1.368
Rep.4	1.859	1.849	1.344	1.382
Rep.5	1.841	1.856	1.331	1.377
Rep.6	1.819	1.828	1.341	1.377
Min	1.819	1.752	1.309	1.318
Max	1.887	1.856	1.366	1.382
Median	1.850	1.823	1.342	1.373
Mean	1.850	1.820	1.339	1.362
SD	0.028	0.037	0.019	0.024
RSD(%)	1.5	2.0	1.4	1.8

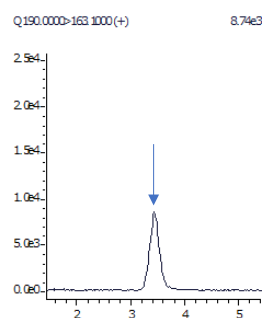
表 15 茶インカード試料の分析結果

	チアクロプリド		ピフルブミド		ピフルブミド代謝物B	
	基本分析法	QuEChERS法	基本分析法	QuEChERS法	基本分析法	QuEChERS法
Rep.1	11.02	10.54	2.076	2.039	4.070	3.861
Rep.2	10.91	10.73	1.984	1.965	3.950	3.773
Rep.3	10.95	10.69	2.060	2.038	4.165	3.934
Rep.4	10.98	10.55	2.055	2.033	4.207	3.923
Rep.5	11.15	10.68	2.071	2.000	4.182	3.962
Rep.6	10.97	10.75	2.072	1.991	4.210	3.806
Min	10.91	10.54	1.98	1.97	3.95	3.77
Max	11.15	10.75	2.08	2.04	4.21	3.96
Median	10.97	10.68	2.07	2.02	4.17	3.89
Mean	11.00	10.66	2.05	2.01	4.13	3.88
SD	0.08	0.09	0.03	0.03	0.10	0.08
RSD(%)	0.8	0.8	1.7	1.5	2.5	2.0

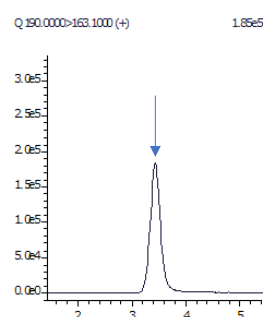
標準溶液 0.008 mg/L



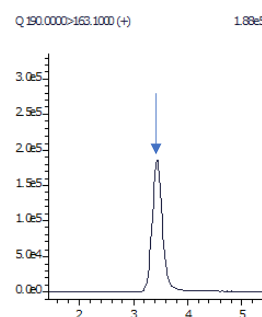
標準溶液 0.0002 mg/L



基本分析法 (インカード試料)



QuEChERS法 (インカード試料)



基本分析法(コントロール試料)

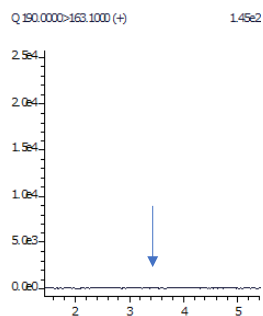
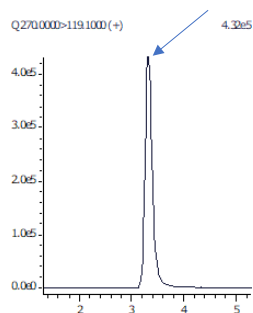
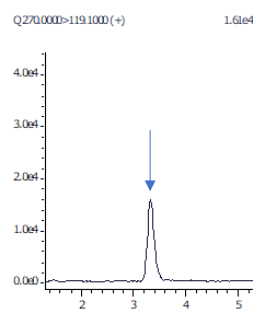


図1 トリシクラゾールのクロマトグラムの一例

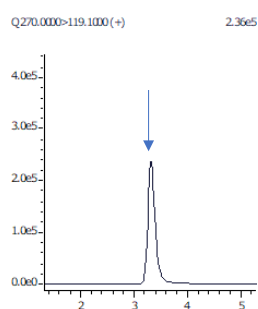
標準溶液 0.006 mg/L



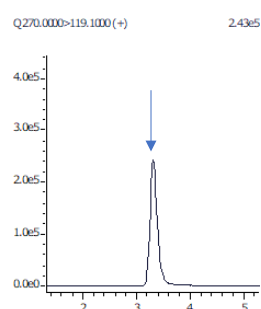
標準溶液 0.0002 mg/L



基本分析法 (インカード試料)



QuEChERS法 (インカード試料)



基本分析法(コントロール試料)

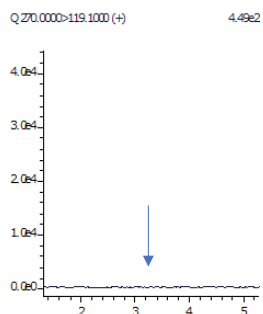
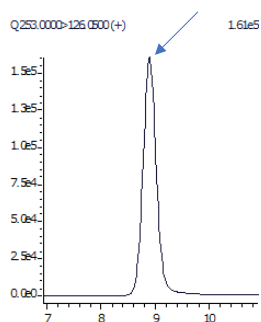
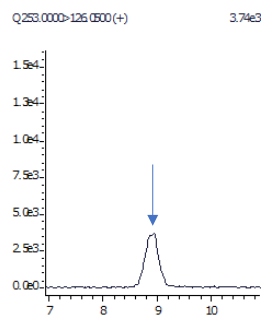


図2 メプロニルのクロマトグラムの一例

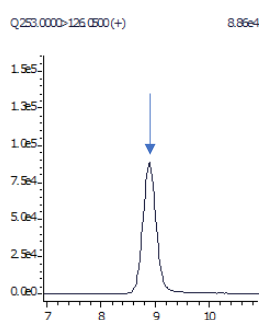
標準溶液 0.008 mg/L



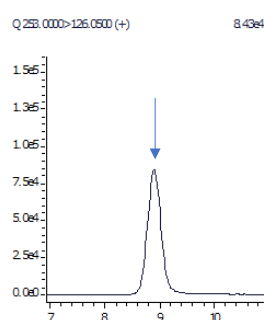
標準溶液 0.0002 mg/L



基本分析法 (インカード試料)



QuEChERS法 (インカード試料)



基本分析法(コントロール試料)

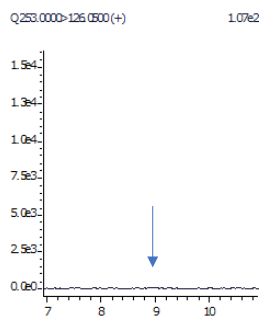
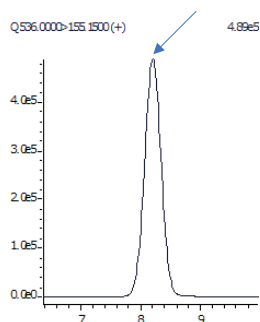
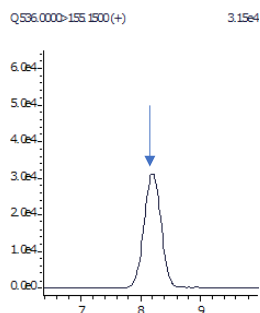


図3 チアクロプリドのクロマトグラムの一例

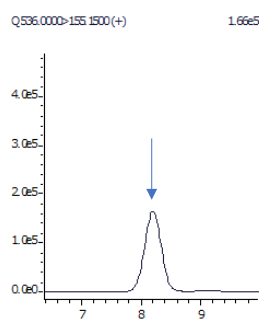
標準溶液 0.006 mg/L



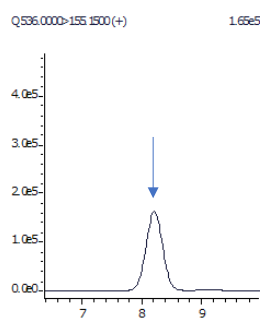
標準溶液 0.0004 mg/L



基本分析法 (インカード試料)



QuEChERS法 (インカード試料)



基本分析法(コントロール試料)

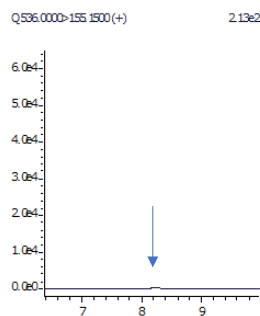
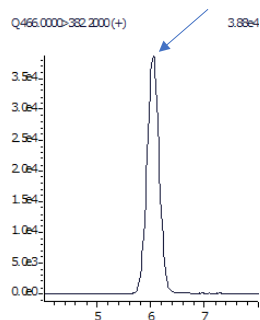
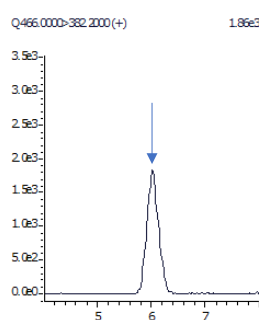


図4 ピフルブミドのクロマトグラムの一例

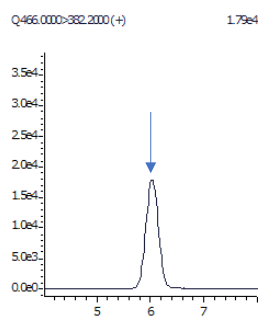
標準溶液 0.008 mg/L



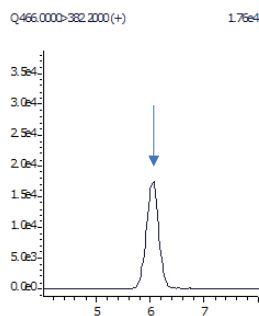
標準溶液 0.0004 mg/L



基本分析法 (インカード試料)



QuEChERS法 (インカード試料)



基本分析法(コントロール試料)

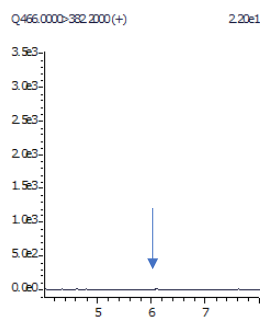
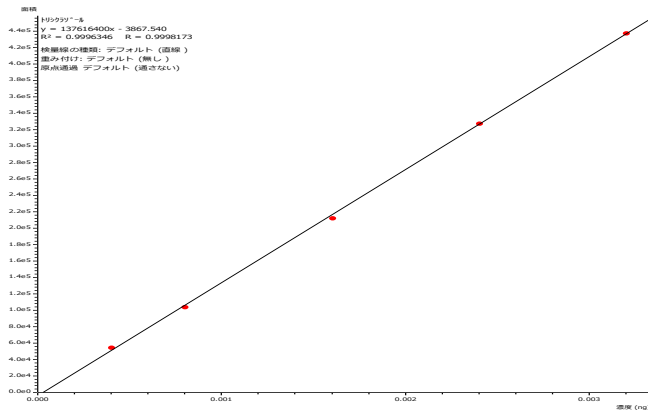


図 5 ピフルブミド代謝物 B のクロマトグラムの一例

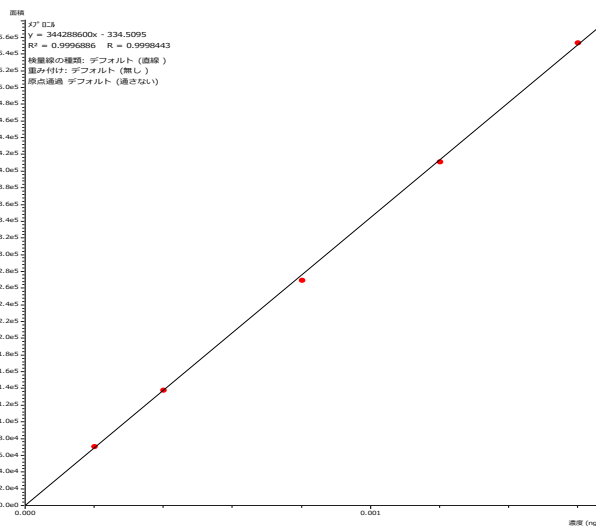


濃度 (重量 : ng)	面積値
0.0032	437476
0.0024	327791
0.0016	212511
0.0008	103961
0.0004	54902

$$y=137616400x-3867.540$$

$$r^2=0.9996346$$

図 6 トリクラゾール検量線の一例



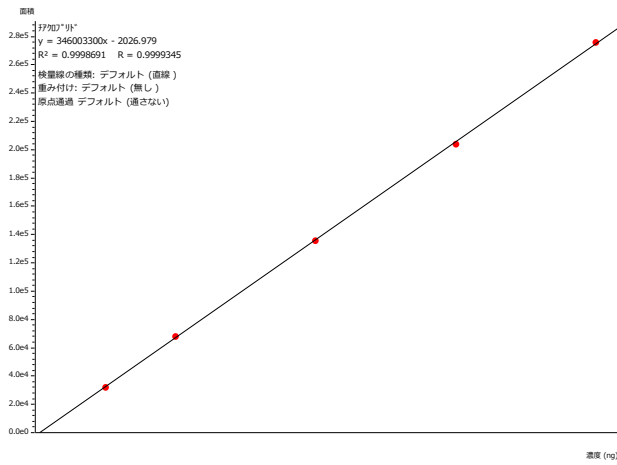
濃度 (重量 : ng)	面積値
0.0016	553691
0.0012	411364
0.0008	269720
0.0004	138606
0.0002	70959

$$y=344288600x-334.5095$$

$$r^2=0.9996886$$

図 7 メプロニル検量線の一例



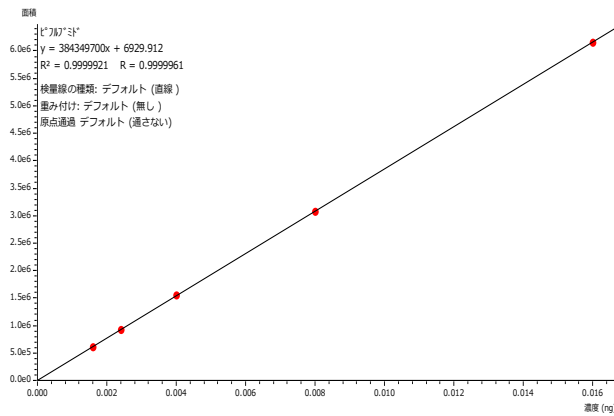


濃度 (重量 : ng)	面積値
0.0008	275899
0.0006	204078
0.0004	135868
0.0002	68320
0.0001	32309

$$y=346003300x-2026.979$$

$$r^2=0.9998691$$

図 8 チアクロプリド検量線の一例

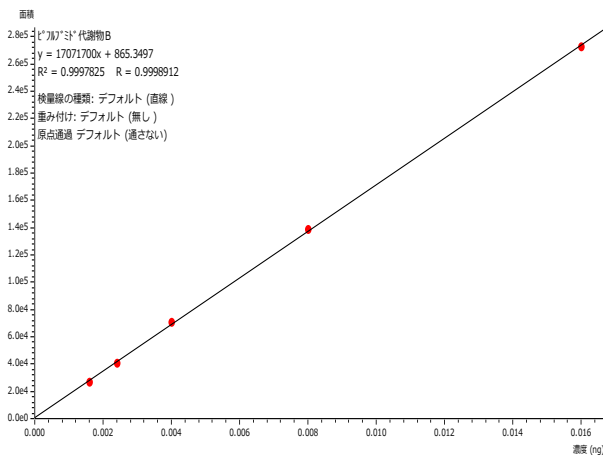


濃度 (重量 : ng)	面積値
0.016	6156829
0.008	3077211
0.004	1554418
0.0024	929779
0.0016	615604

$$y=384349700x+6929.912$$

$$r^2=0.9999921$$

図 9 ピフルブミド検量線の一例



濃度 (重量 : ng)	面積値
0.016	273201
0.008	138669
0.004	71111
0.0024	40737
0.0016	26904

$$y=17071700x+865.3497$$

$$r^2=0.9997825$$

図 10 ピフルブミド代謝物 B 検量線の一例

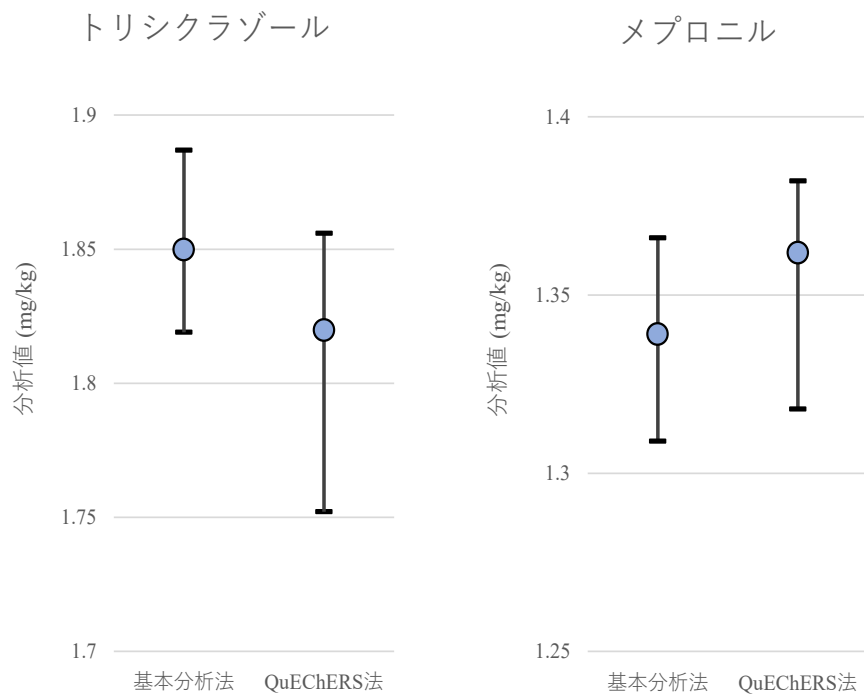


図 11 玄米インカード試料から得られた分析値の比較

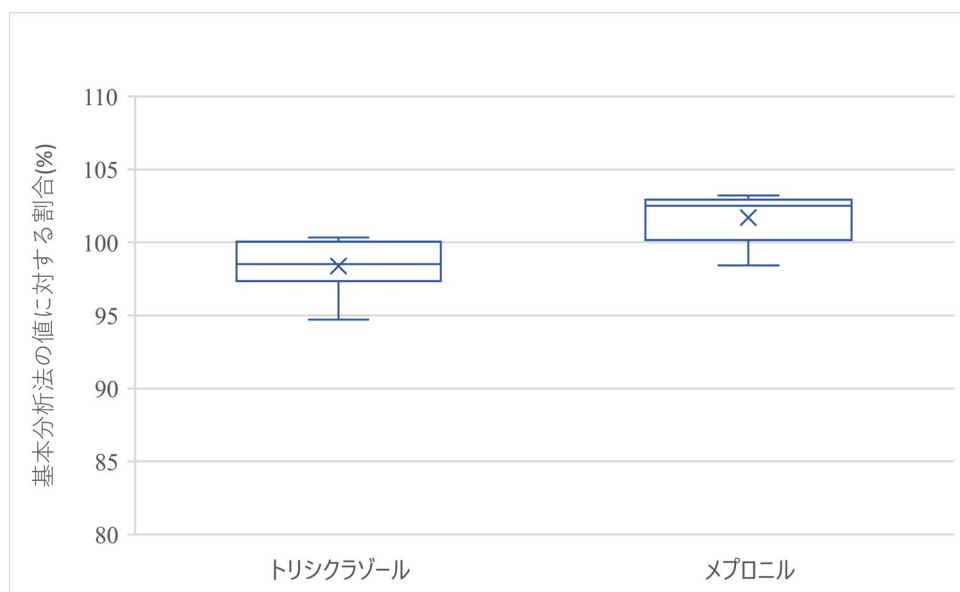


図 12 基本分析法により得られた値を真値とした場合の QuEChERS 法の回収率 (玄米)

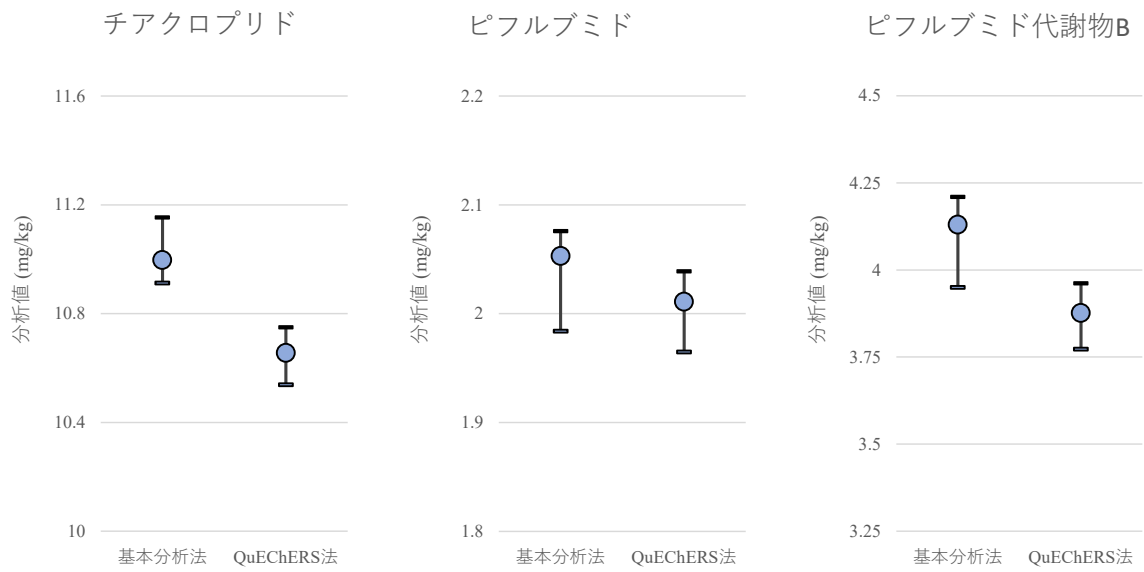


図 13 茶インカード試料から得られた分析値の比較

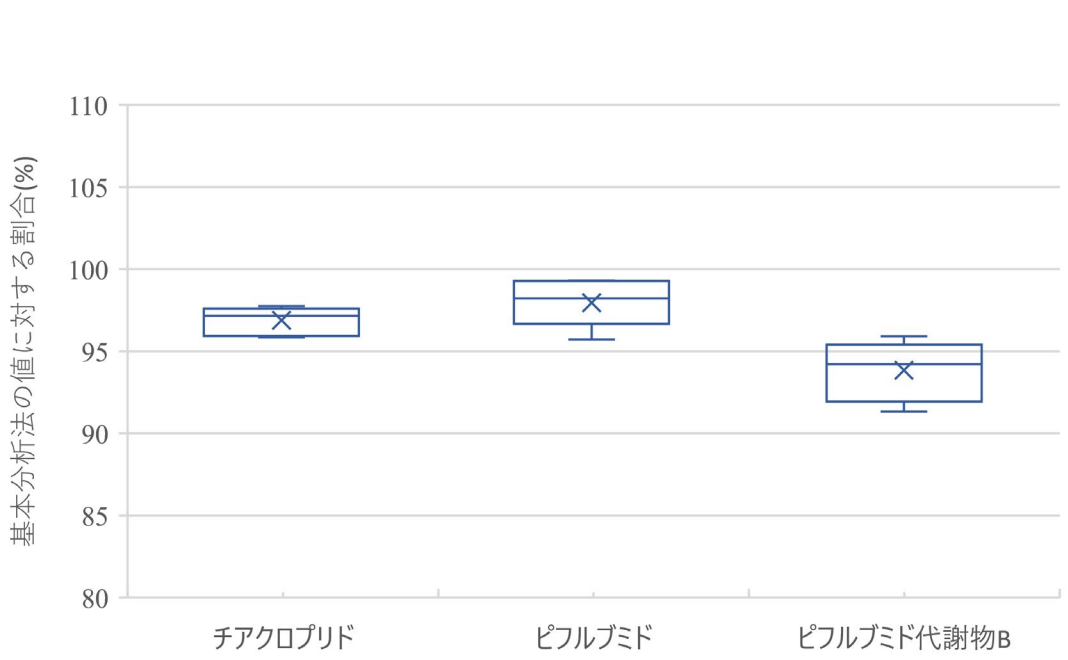


図 14 基本分析法により得られた値を真値とした場合の QuEChERS 法の回収率 (茶)

## 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

トリシクラゾール、メプロニル、チアクロプリドを含む

### 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( $K_2HPO_4$ )52.7 g 及びリン酸二水素カリウム( $KH_2PO_4$ )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°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/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

## トリシクラゾール分析法(農産物)

### 1. 分析対象化合物

トリシクラゾール

### 2. 装置

アルカリ熱イオン化検出器又は高感度窒素・リン検出器付きガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ・質量分析計を用いる。

### 3. 試薬、試液

総則の3に示すものを用いる。

### 4. 標準品

トリシクラゾール 本品はトリシクラゾール 99%以上を含む。

融点 本品の融点は 187~188°Cである。

## 4. 試験溶液の調製

### a 抽出法

検体を 420  $\mu\text{m}$  の標準網ふるいを通るように粉碎した後、その 10.0 g を量り採り、水 20 mL を加え、2 時間放置する。これにアセトン 100 mL を加え、3 分間細砕した後、ケイソウ土を 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いてすり合わせ減圧濃縮器中に吸引ろ過する。ろ紙上の残留物を採り、アセトン 50 mL を加え、3 分間細砕した後、上記と同様に操作して、ろ液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で約 30 mL に濃縮する。これをあらかじめ 10%塩化ナトリウム溶液 100 mL を入れた 300 mL の分液漏斗に移す。酢酸エチル 10 mL を用いて上記の減圧濃縮器のナス型フラスコを洗い、洗液を上記の分液漏斗に合わせる。振とう機を用いて 5 分間激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を 300 mL の三角フラスコに移す。水層に酢酸エチル 50 mL を加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら 15 分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いで酢酸エチル 20 mL を用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を 2 回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で酢酸エチルを除去する。この残留物に n-ヘキサン 2 mL を加えて溶かす。

### b 精製法

シリカゲルミニカラム(690 mg)に、n-ヘキサン 10 mL を注入し、流出液は捨てる。このカラムに a 抽出法で得られた溶液を注入した後、エーテル 10 mL を注入し、流出液は捨てる。次いでアセトン及び n-ヘキサンの混液(1 : 1)10 mL を注入し、流出液をすり合わせ減圧濃縮器中に採り、40°C以下でアセトン、エーテル及び n-ヘキサンを除去する。この残留物に n-ヘキサンを加えて溶かし、正確に 5 mL として、これを試験溶液とする。

## 6. 操作法

### a 定性試験

次の操作条件で試験を行う。試験結果は標準品と一致しなければならない。

#### 操作条件

カラム 内径 0.25 mm、長さ 30 m のケイ酸ガラス製の細管に、ガスクロマトグラフィー用メチルシリコンを 0.25  $\mu\text{m}$  の厚さでコーティングしたもの。

カラム温度 50°Cで2分間保持し、その後毎分 10°Cで昇温し、240°Cに到達後 10分間保持する。

試験溶液注入口温度 230°C

注入方式 スプリットレス

検出器 230°Cで操作する。

ガス流量 キャリヤーガスとしてヘリウムを用いる。トリシクラゾールが約 25 分で流出する流速に調整する。空気及び水素の流量を至適条件に調整する。

### b 定量試験

a 定性試験と同様の操作条件で得られた試験結果に基づき、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

### c 確認試験

a 定性試験と同様の操作条件でガスクロマトグラフィー・質量分析を行う。試験結果は標準品と一致しなければならない。また、必要に応じ、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

## 7. 定量限界

0.02 mg/kg

## 8. 留意事項

なし

## 9. 参考文献

なし

## 10. 類型

A



アラクロール、イソプロカルブ、クレソキシムメチル、ジエトフェンカルブ、テニルクロール、テブフェンピラド、パクロブトラゾール、ビテルタノール、ピリプロキシフェン、ピリミノバックメチル、フェナリモル、ブタクロール、フルトラニル、プレチラクロール、メトラクロール、メフェナセット、メプロニル及びレナシル試験法(農産物)

#### 1. 分析対象化合物

メプロニルを含む

#### 2. 装置

アルカリ熱イオン化検出器又は高感度窒素・リン検出器付きガスクロマトグラフ及びガスクロマトグラフ・質量分析計を用いる。

#### 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。

メプロニル 本品はメプロニル 99%以上を含む。

融点 本品の融点は 94°Cである。

#### 4. 試験溶液の調製

##### 1)抽出

##### (1) 穀類、豆類及び種実類の場合

検体を 420  $\mu\text{m}$  の標準網ふるいを通して粉砕した後、その 10.0 g を量り採り、水 20 mL を加え、2 時間放置する。

これにアセトン 100 mL を加え、3 分間細砕した後、ケイソウ土を 1 cm の厚さに敷いたろ紙を用いてすり合わせ減圧濃縮器中に吸引ろ過する。ろ紙上の残留物を採り、アセトン 50 mL を加え、3 分間細砕した後、上記と同様に操作して、ろ液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で約 30 mL に濃縮する。

これをあらかじめ 10%塩化ナトリウム溶液 100 mL を入れた 300 mL の分液漏斗に移す。酢酸エチル 100 mL を用いて上記の減圧濃縮器のナス型フラスコを洗い、洗液を上記の分液漏斗に合わせる。振とう機を用いて 5 分間激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を 300 mL の三角フラスコに移す。水層に酢酸エチル 50 mL を加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を上記の三角フラスコに合わせる。これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら 15 分間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中にろ過する。次いで酢酸エチル 20 mL を用いて三角フラスコを洗い、その洗液でろ紙上の残留物を洗う操作を 2 回繰り返す。両洗液をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下で酢酸エチルを除去する。

この残留物に n-ヘキサン 30 mL を加え、100 mL の分液漏斗に移す。これに n-ヘキサン飽和アセトニトリル 30 mL を加え、振とう機を用いて 5 分間激しく振り混ぜた後、静置し、アセトニトリル層をすり合わせ減圧濃縮器中に移す。n-ヘキサン層に n-ヘキサン飽和アセ

トニトリル 30 mL を加え、上記と同様の操作を 2 回繰り返す、アセトニトリル層をその減圧濃縮器中に合わせ、40°C以下でアセトニトリルを除去する。この残留物に n-ヘキサン 2 mL を加えて溶かす。

## 2) 精製

内径 15 mm、長さ 300 mm のクロマトグラフ管に、カラムクロマトグラフィー用合成ケイ酸マグネシウム 5 g を n-ヘキサンに懸濁したもの、次いでその上に無水硫酸ナトリウム約 5 g を入れ、カラムの上端に少量の n-ヘキサンが残る程度まで n-ヘキサンを流出させる。このカラムに 1) 抽出で得られた溶液を注入した後、エーテル及び n-ヘキサン(1:99)混液 50 mL を注入し、流出液は捨てる。次いでアセトン及び n-ヘキサン(3:7)混液 50 mL を注入し、溶出液をすり合わせ減圧濃縮器中に採り、40°C以下でアセトン、エーテル及び n-ヘキサンを除去する。この残留物にアセトンを加えて溶かし、正確に 5 mL として、これを試験溶液とする。

## 5. 操作法

### 1) 定性試験

次の操作条件で試験を行う。試験結果は標準品と一致しなければならない。

操作条件

カラム：内径 0.25 mm、長さ 30m のケイ酸ガラス製の細管に、ガスクロマトグラフィー用 5%フェニルーメチルシリコンを 0.25 $\mu$ m の厚さでコーティングしたもの。

カラム温度：160°Cで 1 分間保持し、その後毎分 10°Cで昇温し、190°Cに到達後 1 分間保持する。次に毎分 2°Cで昇温し、210°Cに到達後 2 分間保持する。さらに毎分 5°Cで昇温し、240°Cに到達後、1 分間保持し、その後毎分 10°Cで昇温し、260°Cに到達後 6 分間保持する。

試験溶液注入口温度：210°C

検出器：210°Cで操作する。

ガス流量：キャリアガスとしてヘリウムを用いる。空気及び水素の流量を至適条件に調整する。

### 2) 定量試験

1) 定性試験と同様の操作条件で得られた試験結果に基づき、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

### 3) 確認試験

1) 定性試験と同様の操作条件でガスクロマトグラフィー・質量分析を行う。試験結果は標準品と一致しなければならない。また、必要に応じ、ピーク高法又はピーク面積法により定量を行う。

## 6. 定量限界

メプロニル 0.01 mg/kg

## 7. 留意事項

1)ピリミノバックメチルは、ピリミノバックメチル(E 体)及びピリミノバックメチル(Z 体)のそれぞれについて定量を行い、これらの和を分析値とする。

2)定量限界は、果実、野菜及びハーブを試料とした場合の値を示したものであり、穀類、豆類及び種実類の場合は概ね2倍、茶及びホップの場合は概ね4倍の値となる。基準値が定量限界より低い試料の場合は、試験溶液を濃縮する、ガスクロマトグラフへの注入量を増やすなどによって対応する。

## 8. 参考文献

なし

## 12. 類型

A

## ピフルブミド分析法(農産物)

### 1. 分析対象化合物

- ・ピフルブミド
- ・3'-イソブチル-1,3,5-トリメチル-4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-メトキシ-1-(トリフルオロメチル)エチル]ピラゾール-4-カルボキサニリド(代謝物 B)

### 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

アセトン、アセトニトリル、ヘキサン、メタノール： 残留農薬試験用

メタノール： LC-MS 用

水： 脱イオン水を Milli-Q System(Millipore 製)で精製したもの分析用標準品

ピフルブミド、代謝物 B： 分析用標準品

その他の試薬： 特級

グラファイトカーボンミニカラム： InertSep GC、150 mg/3 mL(ジーエルサイエンス製)

### 4. 試験溶液の調製

#### 1)抽出

##### ① 果実の場合

均一化した試料 20.0 g にアセトン 100 mL を加え、30 分間振とう抽出した後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物にアセトン 50 mL を加え、同様にろ過する。得られたろ液を合わせ、アセトンを加えて正確に 200 mL とする。この溶液から正確に 2 mL を分取し、これに飽和食塩水 4 mL を加え、n-ヘキサン 6 mL で振とう抽出する。その後、n-ヘキサン層を分取する。

##### ② 茶の場合

粉碎した試料 5.0 g に水 20 mL を加え、2 時間放置する。これにアセトン 80 mL を加え、30 分間振とう抽出した後、吸引ろ過する。ろ紙上の残留物にアセトン及び水(4:1)混液 50 mL を加えて、同様にろ過する。得られたろ液を合わせ、アセトン及び水(4:1)混液を加えて正確に 200 mL とする。この溶液から正確に 2 mL を分取し、これに飽和食塩水 4 mL を加え、n-ヘキサン 6 mL で振とう抽出する。その後、n-ヘキサン層を分取する。

#### 2)精製

グラファイトカーボンミニカラムに n-ヘキサン 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、n-ヘキサン 4 mL を注入し、全ての溶出液を 40°C以下で濃縮し、溶媒を除去する。この残留物に水及びメタノール(2:3)混液を加えて溶

かし、20～100 mL としたものを試験溶液とする。

#### 5. 検量線の作成

ピフルブミド及び代謝物 B の標準品をアセトニトリルに溶解し、500 mg/L 標準溶液を調製する。この溶液を水及びメタノール(2 : 3)混液で希釈して数点調製し、それぞれ LCMS/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)

装置 Agilent 1290 シリーズ HPLC

Agilent 6460 Triple Quadrupole LC/MS

カラム : Zorbax SB-C18 (2.1 $\mu$ m、1.8 mm i.d.×100mm、Agilent 製)

カラム温度 : 40°C

移動相 : メタノール/0.1%酢酸 60:40(2 分間保持)–90:10(3 分間保持)

流量 : 0.3 mL/min

注入量 : 2  $\mu$ L

保持時間の目安 : ピフルブミド ; 3.6 分、代謝物 B ; 3.3 分

イオン化法 : ESI(positive)

モニタリングイオン

: プリカーサーイオン( $m/z$ )

プロダクトイオン( $m/z$ )

ピフルブミド 536.2 155.1

代謝物 B 466.1 137.1

#### 8. 定量限界

ピフルブミド : 0.01～0.05 ppm

代謝物 B : 0.02～0.06 ppm

#### 9. 添加回収を実施した食品

りんご、茶、あずき、ピーマン、なす、きゅうり、すいか、メロン、さやいんげん、みかん、なつみかん、日本なし、もも、うめ、おうとう、いちご、ぶどう、かき及びいちじく。

#### 10. 留意事項

特になし

※ 本分析法は、農産物における作物残留試験等において用いられた残留農薬分析法であり、

新たな試験法の開発等に際して参考として下さい。なお、当該分析法をもとに開発した試験法を食品規格への適合判定のために使用する場合には、「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の一部改正について(平成 22 年 12 月 24 日薬食発 1224 第 1 号)」に従って使用する試験法の妥当性を評価する必要があります。

令和4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、トリシクラゾール、メプロニルを同一の区に散布した稲から玄米、精白米を経た炊飯試験を行い、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、チアクロプリド、ピフルブミ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
古田 早紀	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

佐藤 安志

国立研究開発法人 農研機構 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 4 年度貿易統計（令和 5 年 4 月 27 日）によると、輸出額は 99 兆 2262 億円、輸入額は 120 兆 9770 億円となり、輸出から輸入を差し引いた貿易収支は 21 兆 7509 億と 2 年連続の赤字となっている。食料品の輸出額は 1.2 兆円、輸入額は 9.6 兆円で、純輸入額が 8.4 兆円にもなり、世界一の食料品の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輸出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物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取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、炊飯米を試料とした。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 2 種の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物で輸出の可能性の高い飲料茶についても、昨年度同様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】

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、炊飯米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ブプロフェジン、水溶性の高いスルホキサフロルの 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メプロニルと水溶性の高い薬剤としてトリシクラゾールの 2 剤を選択した。メプロニルの logPow は 3.66 であり、昨年度選択したブプロフェジン (logPow 4.8) より脂溶性が低い。また、トリシクラゾールの logPow は 1.41 であり、昨年度選択したスルホキサフロル (logPow 0.8) 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、脱稈、精米までの工程は東京農業大学で実施した。上記工程でインカード試料として玄米、糠、精白米を得た。試料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、炊飯試験に供した。保管、輸送時の温度記録を表 1 に示した。本研究に使用した試料の保管時の冷凍庫の記録は図 1 に示した。

インカード試料である玄米の一部を用いて、精米度合い 9% で精米し 1.78 kg の米糠と 17.3 kg の白米を得た。玄米から米糠、精白米までの工程は 1 試行で実施した。得られた精白米の一部を用いて、炊飯試験を 2 試行で行った。

本研究では、米の加工工程の中で玄米、糠、精白米、炊飯米を試験対象とし、マスバランス及び加工係数の算出を行った。

#### 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。一昨年度の研究で、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、本年度は昨年度に引き続き、株式会社神明が推奨する方法で白米を研ぎ、家庭用の炊飯器を用いて炊飯試験を行った。加工試験のフローは図 2 に示した。

株式会社神明の研ぎ方を以下に記す。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

米加工試験における分析対象化合物は、トリシクラゾール、メプロニルとした。

### 分析対象品目

玄米、糠、精白米及び炊飯米の 4 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。昨年度、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、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ピフルブミドと水溶性の高い薬剤としてチアクロプリドの 2 剤を選択した。ピフルブミドの  $\log P_{ow}$  は 5.34 であり、昨年度選択したトルフェンピラド ( $\log P_{ow}$  5.61) より脂溶性が低い。また、チアクロプリドの  $\log P_{ow}$  は 1.26 であり、昨年度選択したジノテフラン ( $\log P_{ow}$  -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、米加工試験と同様に一次加工産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。

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 250 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 3 に示した。

### 分析対象化合物

茶加工試験における分析対象化合物はピフルブミド、ピフルブミド代謝物 B、チアクロプリドとした。

### 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。

チアクロプリド標準品：純度 98.1 %（富士フィルム和光純薬製）

トリシクラゾール標準品：純度 98.85 %（Dr.Ehrenstorfer 製）

ピフルブミド標準品：純度 98.6 %（富士フィルム和光純薬製）

ピフルブミド代謝物 B 標準品：純度 99.4 %（富士フィルム和光純薬製）

メプロニル標準品：純度 99 %（富士フィルム和光純薬製）

## 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。くえん酸三ナトリウム二水和物、無水硫酸マグネシウムは富士フィルム和光純薬製の特級、くえん酸水素二ナトリウム 1.5 水和物は富士フィルム和光純薬製の一級を用いた。InertSep C18 (1 g)、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

チアクロプリド標準品 25 mg を精密に量り、50 mL 容の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、これをチアクロプリド標準原液 (500 mg/L) とした。トリシクラゾール標準品 25 mg を精密に量り、以下同様に調製し、トリシクラゾール標準原液 (500 mg/L) とした。メプロニル標準品 25 mg を精密に量り、以下同様に調製し、メプロニル標準原液 (500 mg/L) とした。ピフルブミド標準品 10 mg を精密に量り、以下同様に調製し、ピフルブミド標準原液 (200 mg/L) とした。ピフルブミド代謝物 B 標準品 10 mg を精密に量り、以下同様に調製し、ピフルブミド代謝物 B 標準原液 (200 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、500 mg/L のトリシクラゾール標準原液 1 mL、500 mg/L のメプロニル標準原液 1 mL を 25 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 20 mg/L トリシクラゾール／メプロニル混合標準溶液として調製し、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 のチアクロプリド標準原液 1 mL、200 mg/L のピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 標準原液 2.5 mL を 25 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 20 mg/L チアクロプリド／ピフルブミド／ピフルブミド代謝物 B 混合標準溶液として調製し、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 4 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、アセトン 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ン 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、アセトンで正確に 200 mL に定容した。これを 1 mL 分取しメタノールで 20 mL に定容したものを、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 4-1, 4-2, 4-3, 4-4 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。一例として荒茶のチアクロプリド試験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。この抽出液を 2 mL 分取しメタノールで 25 mL に定容後、さらに、定容液を 2 mL 分取しメタノールで 10 mL に定容したものを試験溶液とした。

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整方法は図 5-1, 5-2, 5-3, 5-4 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 (40：60)

流量：0.2 mL/min

注 入 量：4 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 4-1, 4-2, 4-3, 4-4 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 2022 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図 1 に示す。保存期間中の最も高い温度は-18.11 °C、最も低い温度は-20.54 °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、輸送時においても冷凍状態が維持されていることを確認した。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。

### 炊飯試験

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。

収穫された玄米 45.6 kg の一部 20 kg から精米を行い米糠 1.78 kg と白米 17.3 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。

炊飯試験の 1 試行目は、0.45 kg の精白米から 1.03 kg の炊飯米が得られ、2 試行目は、0.45 kg の精白米から 1.04 kg の炊飯米を得た。コントロール区の米の研ぎ方も試験区同様、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 1.00 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、チアクロプリド試験区では 1 試行目の飲料茶 1 は 223.0 g、飲料茶 2 は 237.5 g、茶殻は 24.7 g であり、2 試行目の飲料茶 1 は 226.7 g、飲料茶 2 は 241.2 g、茶殻は 24.3 g であった。ピフルブミド試験区では 1 試行目の飲料茶 1 は 220.7 g、飲料茶 2 は 236.0 g、茶殻は 24.4 g であり、2 試行目の飲料茶 1 は 226.5 g、飲料茶 2 は 242.7 g、茶殻は 24.1 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(表 12-1, 12-2, 12-3)。

## 試験方法の性能評価

表 2、3 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、本研究で実施するトリシクラゾール及びメプロニルの定量下限は、玄米で 0.08 mg/kg、糠、精白米及び炊飯米で 0.01 mg/kg であった。チアクロプリドの定量下限は、荒茶で 0.5 mg/kg、飲料茶で 0.0001 mg/kg、茶殻で 0.01 mg/kg であった。ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の定量下限は、荒茶で 0.4 mg/kg、飲料茶で 0.0001 mg/kg、茶殻で 0.01 mg/kg であった。

米加工試験の添加回収試験は玄米で 6 試行、糠、白米、炊飯米で 3 試行実施した。添加濃度を表 5 に、添加回収試験の結果を表 6-1、6-2 に示した。併行精度はトリシクラゾールでは糠で最も大きく 4.5% であった。メプロニルでは玄米で最も大きく 2.5% であった。添加回収率は、トリシクラゾールでは 92 ~ 103%、メプロニルでは 80 ~ 98% 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。茶加工試験は荒茶で 6 試行、飲料茶 1 で 3 試行、飲料茶 2 及び茶殻で 1 試行実施した。添加濃度を表 5 に添加回収試験の結果を表 7-1、7-2、7-3 に示した。併行精度はチアクロプリドでは荒茶で最も大きく 2.5% であった。ピフルブミドでは飲料茶 1 で最も大きく 2.1%、ピフルブミド代謝物 B では飲料茶 1 で最も大きく 4.6% であった。添加回収率は、チアクロプリドでは 88 ~ 99%、ピフルブミドで

は 95 ~ 101%、ピフルブミド代謝物 B では 84 ~ 105% 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。

## 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、一昨年、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トリシクラゾール、脂溶性の高いメプロニルの 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加工製品は炊飯米とした。玄米から糠及び精白米までの工程は 1 試行で行い、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。各試料の測定結果を表 8-1、8-2 に示した。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、炊飯試験時の加工係数を算出した。マスバランス、加工係数の算出に当たっては 2 試行で実施した炊飯米の測定値は平均値を用いた

(表 9-1, 2、表 10-1, 2 の赤※)。炊飯試験には得られた玄米の一部を用いた。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 9-1、9-2 に、加工係数は表 10-1、10-2 に示した。

精米工程を経た糠と白米の結果から水溶性のトリシクラゾール (logPow 1.41) は約 49%が精白米に移行し、糠には約 40%移行することが示された。また、脂溶性のメプロニル (logPow 3.66) は約 25%が精白米に移行し、糠には約 68%が移行することが示された。3 ヶ年の研究成果から、玄米から糠へのマスバランスは令和 2 年度の本研究の報告書でも触れたが、糠中のエトフェンプロックスがこめ油中のマスバランスから推定される量よりも低く見積もられている点を除き、ジノテフラン (logPow -0.549)、スルホキサフロル (logPow 0.8)、トリシクラゾール (logPow 1.41)、メプロニル (logPow 3.66)、ブプロフェジン (logPow 4.8)、エトフェンプロックス (logPow 7.05) とインカード試料作製に散布した農薬の logPow の増加とともにマスバランスは増加する傾向が確認された。さらに、玄米から精白米へのマスバランスは logPow の増加とともに減少する挙動が示され、実圃場での稲の栽培、収穫、加工を経ても剤の特性に応じた消長を示すことが確認できた

炊飯の工程でトリシクラゾールのマスバランスは 0.49 から 0.43 と 87.9%に、メ

プロニルのマスバランスは 0.25 から 0.12 と 48.0%に減少していた。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、トリシクラゾールは 100 °C、pH 6 で 4 日間安定、メプロニルは 25 °C、pH 7 で 1 年間安定と記載されている。100 °C で 4 日間安定とされているトリシクラゾールの方が高温、高圧で炊飯する炊飯試験においてメプロニルより安定であったことは 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。

米加工試験の加工係数は炊飯米でトリシクラゾールが 0.22、メプロニルが 0.060 であった。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に際しに投与する剤として水溶性の高いチアクロプリド、脂溶性の高いピフルブミドの 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。各試料の測定結果を表 11-1、11-2、11-3 に示した。試料の収量とその試料の分析

値を乗じて得た薬剂量をマスバランスとして算出した（表 12-1、12-2、12-3）。さらに、飲料茶 1、飲料茶 2 の加工係数を算出した（表 13-1、13-2、13-3）。

水溶性のチアクロプリド (logPow 1.26) は、約 28% が飲料茶 1 に約 23% が飲料茶 2 に移行した。茶殻には約 51% が移行した。脂溶性のピフルブミド (logPow 5.34) は約 0.4% が飲料茶 1 に、約 0.3% が飲料茶 2 に移行した。茶殻には約 78% が移行した。ピフルブミド代謝物 B (logPow 5.02) は約 0.6% が飲料茶 1 に、約 0.7% が飲料茶 2 に移行した。茶殻には約 79% が移行した。チアクロプリドのマスバランスの合計は 1.01、ピフルブミドのマスバランスの合計は 0.79、ピフルブミド代謝物 B のマスバランスの合計は 0.80 と計算され、いずれの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チアクロプリドが飲料茶 1 で 0.0062, 0.0058、飲料茶 2 で 0.0048, 0.0047 であり、茶殻で 0.11 であった。ピフルブミドの加工係数は飲料茶 1 で 0.000079, 0.000076、飲料茶 2 で 0.000054, 0.000057 であり、茶殻で 0.16 であった。ピフルブミド代謝物 B の加工係数は飲料茶 1 で 0.00014, 0.00015、飲料茶 2 で 0.00012, 0.00014 であり、茶殻で 0.16 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。また、一煎目と二煎目で

加工係数に違いがない事が確認できた。

3 年間を通じて logPow が異なる剤を散布したインカード試料を用いて米油および炊飯米の加工試験を行った。炊飯米においては 1 種の加工試験について 6 種の薬剤の消長を確認できたことから、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	2022/8/24-8/29	2022/8/31-9/1	-6.2	-14.3	日本ハム株式会社	2022/9/1-11/29	-20.54	-17.65	2022/11/29-11/30	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
糠	東京農業大学	2022/8/30	2022/8/31-9/1	-6.2	-14.3	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/16	-20.54	-17.65	2022/11/29-11/30	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
精白米	東京農業大学	2022/8/30	2022/8/31-9/1	-6.2	-14.3	日本ハム株式会社	2021/10/25-11/15	-20.54	-17.65	2022/11/29-11/30	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
炊飯米	日本ハム株式会社	2022/11/28	輸送なし	-	-	日本ハム株式会社	2022/11/28-11/29	-20.36	-18.23	2022/11/29-11/30	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
荒茶	食品総合研究所	4/29完了	2022/5/10-5/11	-15.4	-4.2	日本ハム株式会社	2022/5/11-8/22	-20.47	-18.19	2022/8/22-8/23	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	5/11-	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	5/11-	輸送なし	-	-	-	-	-	-	-	-	-	日本食品分析センター

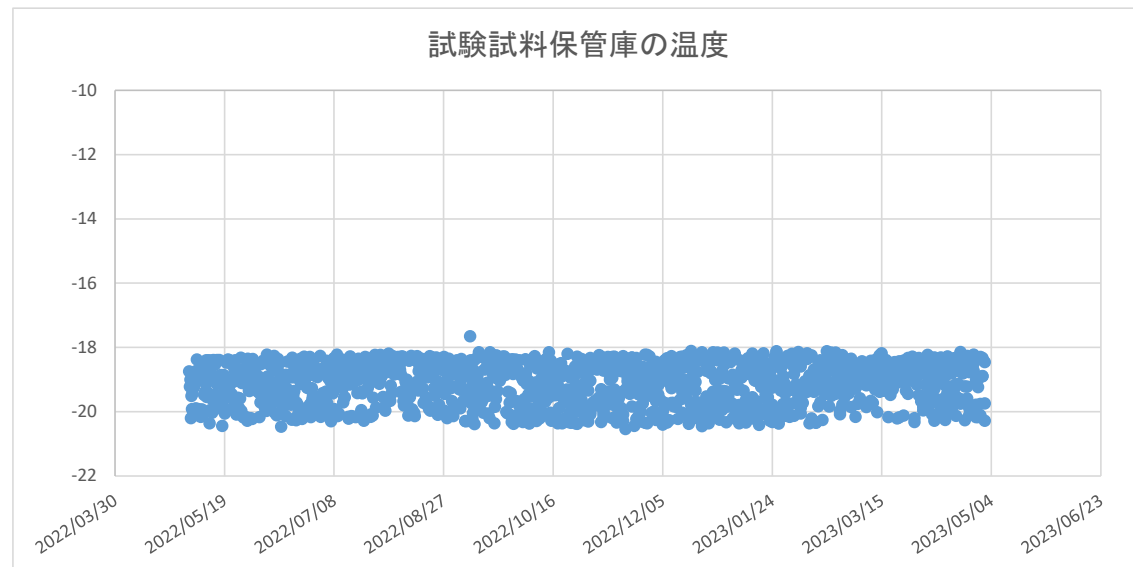


図 1 試験試料保管庫の温度

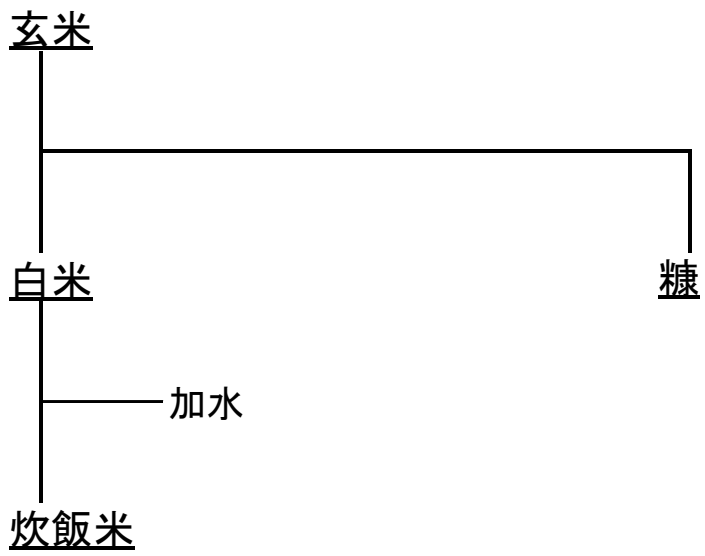


図2 米加工試験のフロー

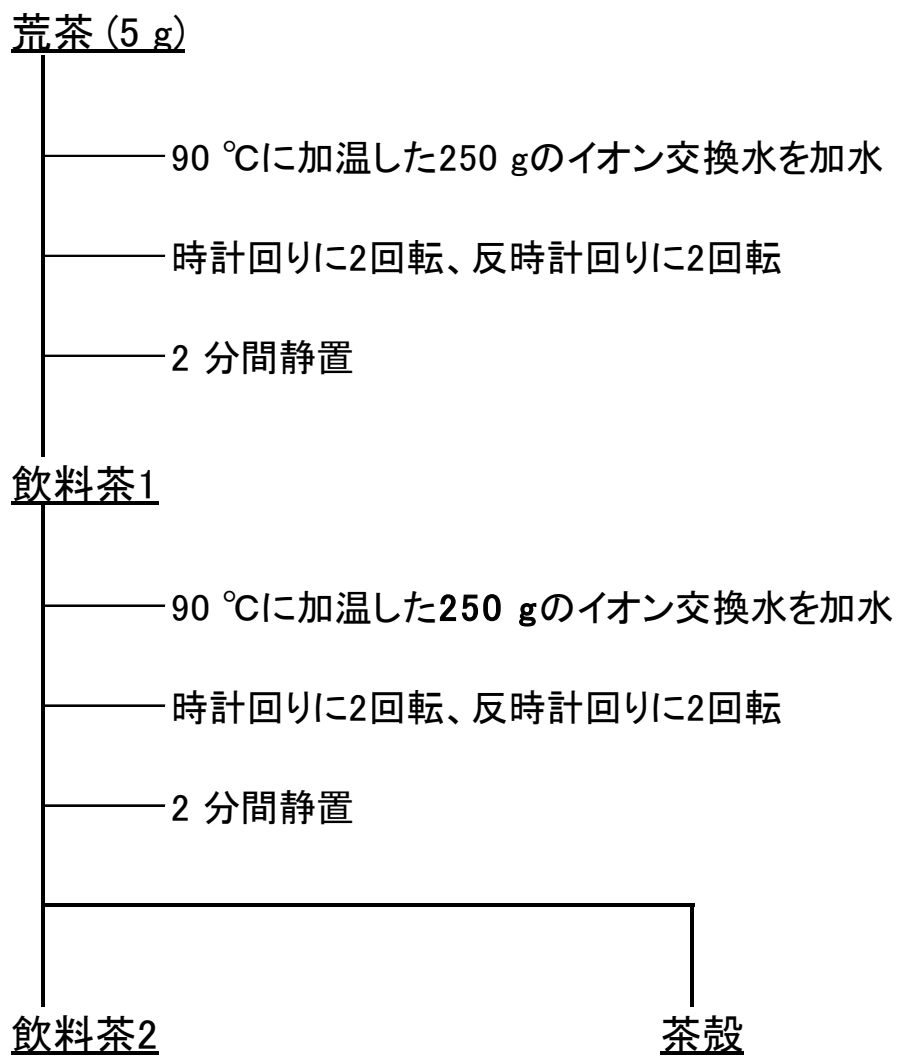


図3 茶加工試験のフロー

表2 トリシクラゾール、メプロニル測定用混合標準溶液

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	1	20 mg/L	1	20
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
標準溶液 N	0.00004	標準溶液 K	1	10

[調製溶媒...メタノール]

表3 チアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B 測定用混合標準溶液

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	1	20 mg/L	1	20
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
標準溶液 N	0.00004	標準溶液 K	1	10

[調製溶媒...メタノール]

試料10.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトン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ン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、アセトンで200 mLに定容

抽出液1 mL

メタノールで20 mL定容

LC-MS/MS注入

図 4-1 玄米の試験溶液の調整法

試料2.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトン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ン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、アセトンで200 mLに定容

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10 mLを加え負荷、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 4-2 糠の試験溶液の調整法

試料10.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトン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ン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ンで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 4-3 白米の試験溶液の調整法

試料21.6 g (10 g相当) 採取

アセトン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ン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ンで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 4-4 炊飯米の試験溶液の調整法

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

抽出液2 mL

メタノールで25 mL定容

定容液2 mL

メタノールで10 mL定容

LC-MS/MS注入

図 5-1 荒茶のチアクロプリドに対する試験溶液の調製法

試料5.0 g採取

水20 mLを加え30分間放置

アセトン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ン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、アセトンで200 mLに定容

抽出液4 mL

メタノールで25 mL定容

定容液2.5 mL

メタノールで10 mL定容

LC-MS/MS注入

図 5-2 荒茶のピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B の試験溶液の調製法



試料10.0 g採取  
|  
InertSep Slim-J C18-C (500 mg)  
| (カラムを予め、メタノール5 mL及び水5 mLで洗浄)  
| 全量負荷、洗浄  
| メタノール10 mLで溶出  
| 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 5-3 飲料茶の試験溶液の調製法

試料5.0 g採取  
| 水10 g及びアセトニトリル10 mLを加え、振とう機を用いて1分間振とう  
| 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、無水硫酸マグネシウム4 gを加え、振とう機を用  
| いて1分間振とう  
| 多本架冷却遠心機3000 rpmで5分間遠心分離  
| アセトニトリル層2 mL分取、濃縮  
| InertSep Slim-J C18-C (500 mg)  
| (カラムを予め、メタノール5 mL及び水5 mLで洗浄)  
| 濃縮液をメタノール25 mLで負荷、溶出  
| 溶出液  
| | メタノールで25 mL定容  
| LC-MS/MS注入

図 5-4 茶殻の試験溶液の調製法

表 4-1 トリシクラゾールの測定条件

液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-1

機 種 : LC 部 ; Nexera X2 (LC-30AD) [島津製作所]  
 MS 部 ; LCMS-8050 [島津製作所]  
 解析ソフト : LabSolutions LCMS ver5.114 [島津製作所]  
 カ ラ ム : InertSustain C18 [ジーエルサイエンス]  
 内径 2.1 mm、長さ 150 mm、粒径 5 μm  
 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 (40 : 60)  
 流 量 : 0.2 mL/min  
 注 入 量 : 4 μL  
 コリジョンガス : アルゴン  
 モニターイオン等 : 下表の通り

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

イオン化法	プレカーサイト (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	Q1 Pre Bias (V)	CE (eV)	保持時間の目安 (分)
トリシクラゾール ESI (+)	190	163	-14	-25	3.4

表 4-2 メプロニルの測定条件

液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-2

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)

注 入 量 : 2 μL

モニターイオン等 : 下表の通り

その他条件 : 液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-1 と同様

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

イオン化法	プレカーサイト (m/z)	プロダクトイオン (m/z)	Q1 Pre Bias (V)	CE (eV)	保持時間の目安 (分)
メプロニル ESI (+)	270	119	-10	-22	3.3

表 4-3 チアクロプリドの測定条件

液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-3

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（65：35）

注入量：1  $\mu$ L

モニターイオン等：下表の通り

その他条件：液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-1 と同様

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

	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)
チアクロプリド	ESI (+)	253	126	-19	-22	10.05

表 4-4 ピフルブミド及びピフルブミド代謝物の測定条件

液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-4

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）

注入量：4  $\mu$ L

モニターイオン等：下表の通り

その他条件：液体クロマトグラフ-タンデム質量分析計操作条件例-1 と同様

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

	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)
ピフルブミド	ESI (+)	536	155	-30	-30	7.3
ピフルブミド代謝物 B	ESI (+)	466	382	-10	-37	5.7

標準溶液 0.0002 mg/L

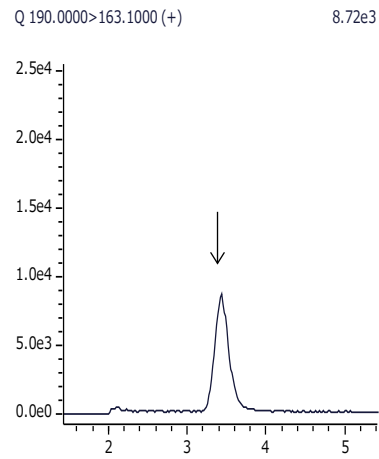
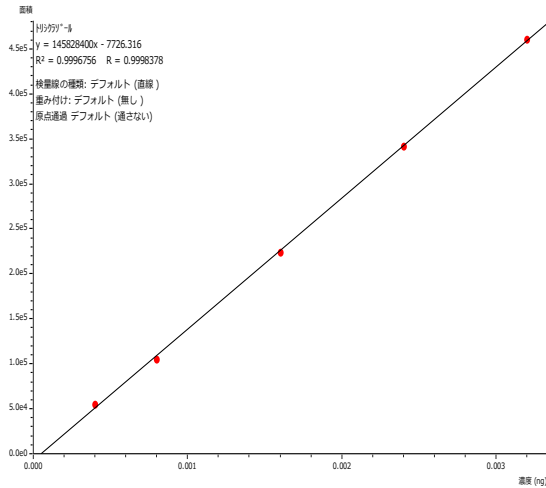


図 6-1 トリシクラゾールの検量線とクロマトグラムの一例

標準溶液 0.0002 mg/L

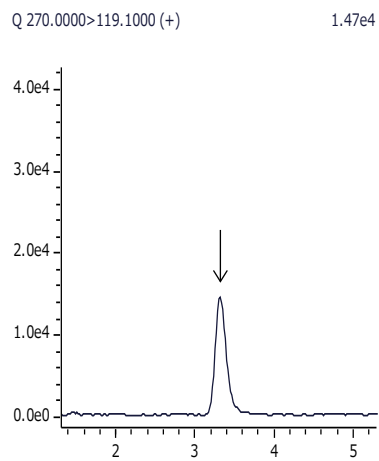
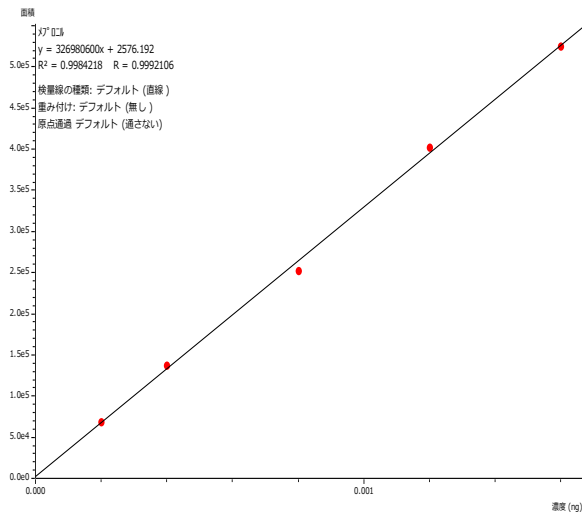


図 6-2 メプロニルの検量線とクロマトグラムの一例

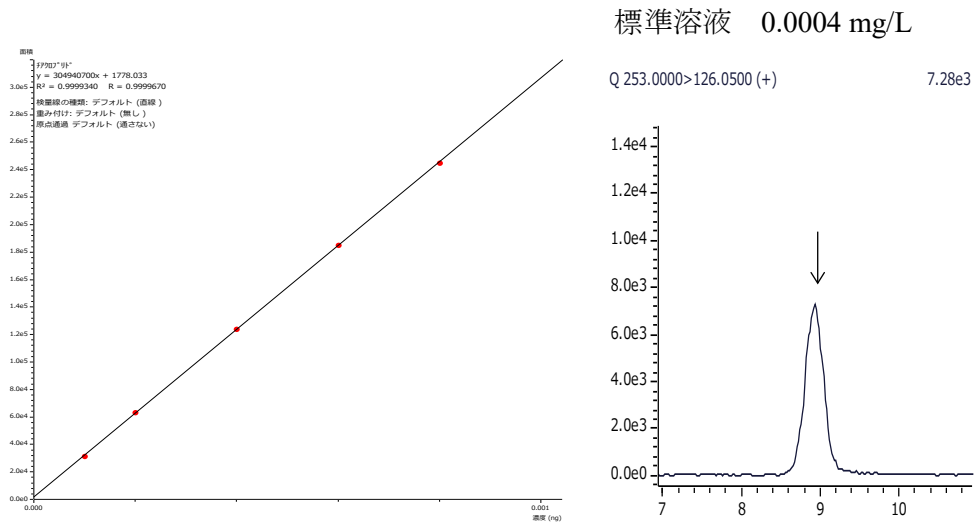


図 6-3 チアクロプリドの検量線とクロマトグラムの一例

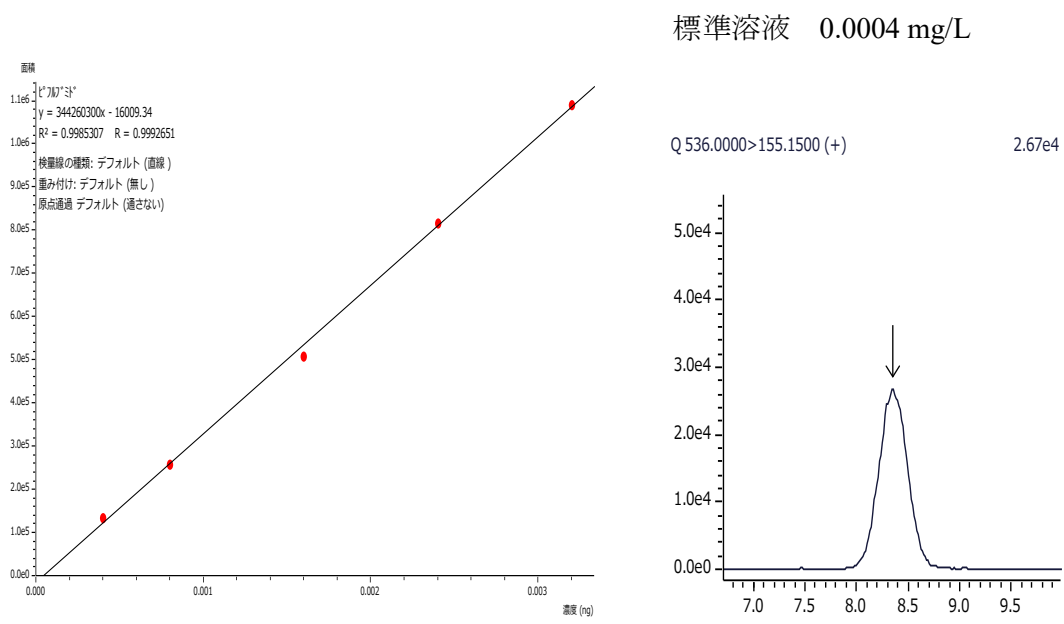
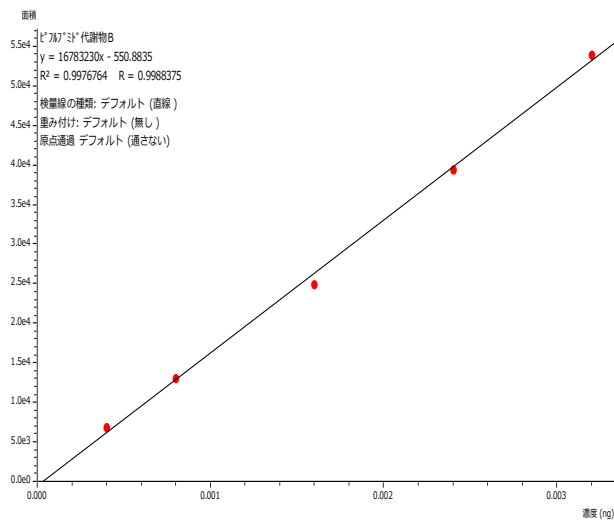


図 6-4 ピルグリミドの検量線とクロマトグラムの一例



標準溶液 0.0004 mg/L

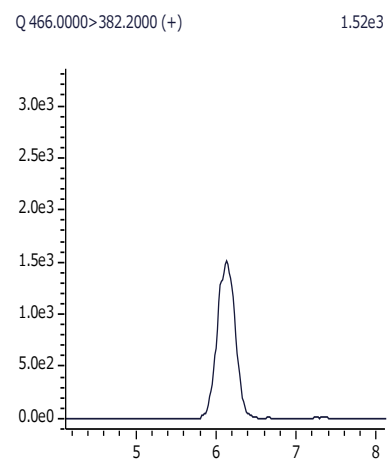


図 6-5 ピフルブミド代謝物 B の検量線とクロマトグラムの一例

表 5 添加回収試験における添加濃度一覧

試料名	玄米	糠	精白米	炊飯米
トリシクラゾール	0.1	0.01	0.01	0.01
メプロニル	0.1	0.01	0.01	0.01

(mg/kg)

試料名	荒茶	飲料茶1	飲料茶2	茶殻
チアクロプリド	1.0	0.0001	0.0001	0.01
ピフルブミド	1.0	0.0001	0.0001	0.01
ピフルブミド代謝物B	1.0	0.0001	0.0001	0.01

(mg/kg)

表 6-1 米加工試験試料のトリシクラゾール添加回収試験

試料名	玄米		糠		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
無添加	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-	< LOQ	-
添加1	0.1039	104	0.00963	96	0.00996	100	0.00961	96
添加2	0.1038	104	0.00891	89	0.00984	98	0.00891	89
添加3	0.1027	103	0.00892	89	0.00990	99	0.00914	91
添加4	0.1028	103	-	-	-	-	-	-
添加5	0.1014	101	-	-	-	-	-	-
添加6	0.1012	101	-	-	-	-	-	-
平均	0.1026	103	0.00915	92	0.00990	99	0.00922	92
RSD(%)	1.1		4.5	-	0.6	-	3.9	-

表 6-2 米加工試験試料のメプロニル添加回収試験

試料名	玄米		糠		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
無添加	< LOQ	-	0.0021	-	< LOQ	-	< LOQ	-
添加1	0.09796	98	0.0100	79	0.0096	96	0.00807	81
添加2	0.1023	102	0.0102	81	0.0095	95	0.00815	82
添加3	0.09594	96	0.0099	78	0.0094	94	0.00830	83
添加4	0.09585	96	-	-	-	-	-	-
添加5	0.09629	96	-	-	-	-	-	-
添加6	0.09795	98	-	-	-	-	-	-
平均	0.09772	98	0.0100	80	0.0095	95	0.00817	82
RSD(%)	2.5		1.5	-	1.3	-	1.4	-

表 7-1 茶加工試験試料のチアクロプリド添加回収試験

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	0.9892	99	0.0000953	95	0.0000990	99	0.00880	88
添加2	0.9752	98	0.0000949	95	-	-	-	-
添加3	1.004	100	0.0000979	98	-	-	-	-
添加4	0.9575	96	0.0000968	97	-	-	-	-
添加5	1.007	101	0.0000980	98	-	-	-	-
添加6	1.026	103	0.0000973	97	-	-	-	-
平均	0.9932	99	0.0000967	97	-	-	-	-
RSD(%)	2.5	-	1.4	-	-	-	-	-

表 7-2 茶加工試験試料のピフルブミド添加回収試験

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	0.9971	100	0.0000940	94	0.0000896	90	0.00887	89
添加2	1.0110	101	0.0000969	97	-	-	-	-
添加3	1.006	101	0.0000968	97	-	-	-	-
添加4	1.0190	102	0.0000936	94	-	-	-	-
添加5	1.006	101	0.0000918	92	-	-	-	-
添加6	1.010	101	0.0000947	95	-	-	-	-
平均	1.008	101	0.0000946	95	-	-	-	-
RSD(%)	0.7	-	2.1	-	-	-	-	-

表 7-3 茶加工試験試料のピフルブミド代謝物 B 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	1.029	103	0.000101	101	0.0000915	92	0.00841	84
添加2	1.068	107	0.000106	106	-	-	-	-
添加3	1.059	106	0.000102	102	-	-	-	-
添加4	1.049	105	0.000101	101	-	-	-	-
添加5	1.063	106	0.0000941	94	-	-	-	-
添加6	1.037	104	0.0000947	95	-	-	-	-
平均	1.051	105	0.000100	100	-	-	-	-
RSD(%)	1.5	-	4.6	-	-	-	-	-



表 8-1 米加工試験のトリシクラゾールの測定結果

	玄米	糠	精白米	炊飯米	
				試行1	試行2
①	1.819	7.92	1.07	0.408	0.396
②	1.887	8.10	1.02	0.394	0.396
③	1.874	8.72	1.04	0.410	0.403
④	1.859	-	-	-	-
⑤	1.841	-	-	-	-
⑥	1.819	-	-	-	-
平均	1.850	8.25	1.04	0.404	0.398
RSD	1.53	5.1	2.4	2.2	1.0

表 8-2 米加工試験のメプロニルの測定結果

	玄米	糠	精白米	炊飯米	
				試行1	試行2
①	1.309	10.05	0.378	0.0819	0.0778
②	1.366	10.35	0.380	0.0808	0.0811
③	1.343	10.47	0.386	0.0821	0.0782
④	1.344	-	-	-	-
⑤	1.331	-	-	-	-
⑥	1.341	-	-	-	-
平均	1.339	10.29	0.381	0.082	0.079
RSD	1.4	2.1	1.1	0.9	2.3

表 9-1 米加工試験のトリシクラゾールのマスバランス

試料名	全質量 (kg)	質量* (kg)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス
玄米	45.6	20.0	1.850	37.0	
糠	1.78	1.78	8.25	14.69	0.40
精白米	17.3	17.3	1.04	17.99	0.49
炊飯米	39.4	39.4	* 0.401	15.80	0.43

表 9-2 米加工試験のメプロニルのマスバランス

試料名	全質量 (kg)	質量* (kg)	測定値 (mg/kg)	マスバランス (mg)	マスバランス
玄米	45.6	20.0	1.339	26.8	
糠	1.78	1.78	10.29	18.32	0.68
精白米	17.3	17.3	0.381	6.59	0.25
炊飯米	39.4	39.4	* 0.081	3.17	0.12

表 10-1 米加工試験のトリシクラゾールの加工係数

試料名	測定値 (mg/kg)	加工係数
玄米	1.850	
糠	8.25	4.5
精白米	1.04	0.56
炊飯米	* 0.401	0.22

表 10-2 米加工試験のメプロニルの加工係数

試料名	測定値 (mg/kg)	加工係数
玄米	1.339	
糠	10.29	7.7
精白米	0.381	0.28
炊飯米	* 0.081	0.060

表 11-1 茶加工試験のチアクロプリドの測定結果一覧

	荒茶	試行1			試行2	
		飲料茶1	飲料茶2	茶殻	飲料茶1	飲料茶2
①	11.023	0.0687	0.0532	1.14	0.0637	0.0514
②	10.913	0.0679	0.0528	1.15	0.0637	0.0526
③	10.948	0.0673	0.0531	1.17	0.0637	0.0526
④	10.977	-	-	-	-	-
⑤	11.154	-	-	-	-	-
⑥	10.969	-	-	-	-	-
平均	10.997	0.0680	0.0530	1.15	0.0637	0.0522
RSD	0.77	1.0	0.4	1.3	0.0	1.3

表 11-2 茶加工試験のピフルブミドの測定結果一覧

	荒茶	試行1			試行2	
		飲料茶1	飲料茶2	茶殻	飲料茶1	飲料茶2
①	2.076	0.000162	0.000111	0.320	0.000156	0.000112
②	1.984	0.000170	0.000107	0.331	0.000159	0.000123
③	2.060	0.000156	0.000114	0.338	0.000153	0.000116
④	2.055	-	-	-	-	-
⑤	2.071	-	-	-	-	-
⑥	2.072	-	-	-	-	-
平均	2.053	0.000163	0.000111	0.33	0.000156	0.000117
RSD	1.69	4.3	3.2	2.8	1.9	4.8

表 11-3 茶加工試験のピフルブミド代謝物 B の測定結果一覧

	荒茶	試行1			試行2	
		飲料茶1	飲料茶2	茶殻	飲料茶1	飲料茶2
①	4.070	0.000578	0.000499	0.645	0.000630	0.000534
②	3.950	0.000615	0.000502	0.677	0.000619	0.000581
③	4.165	0.000566	0.000511	0.691	0.000600	0.000574
④	4.207	-	-	-	-	-
⑤	4.182	-	-	-	-	-
⑥	4.210	-	-	-	-	-
平均	4.131	0.000586	0.000504	0.671	0.000616	0.000563
RSD	2.47	4.4	1.2	3.5	2.5	4.5

表 12-1 茶加工試験のチアクロプリドのマスバランス

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	10.997	0.0551		5.02	10.997	0.055	
飲料茶1	222.95	0.0680	0.0152	0.28	226.71	0.0637	0.0144	0.26
飲料茶2	237.49	0.0530	0.0126	0.23	241.21	0.0522	0.0126	0.23
茶殻	24.65	1.15	0.0283	0.51	24.34	-	-	-

表 12-2 茶加工試験のピフルブミドのマスバランス

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	2.053	0.0103		5.01	2.053	0.0103	
飲料茶1	220.68	0.000163	0.0000360	0.0035	226.54	0.000156	0.0000353	0.0034
飲料茶2	236.03	0.000111	0.0000262	0.0025	242.67	0.000117	0.0000284	0.0028
茶殻	24.41	0.330	0.00806	0.78	24.10	-	-	-

表 12-3 茶加工試験のピフルブミド代謝物 B 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	4.131	0.021		5.01	4.131	0.021	
飲料茶1	220.68	0.000586	0.00013	0.006	226.54	0.000616	0.00014	0.007
飲料茶2	236.03	0.000504	0.00012	0.006	242.67	0.000563	0.00014	0.007
茶殻	24.41	0.671	0.016	0.79	24.10	-	-	-

表 13-1 茶加工試験のチアクロプリドの加工係数

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	10.997		10.997	
飲料茶1	0.0680	0.0062	0.0637	0.0058
飲料茶2	0.0530	0.0048	0.0522	0.0047
茶殻	1.15	0.105	-	-

表 13-2 茶加工試験のピフルブミドの加工係数

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	2.053		2.053	
飲料茶1	0.000163	0.000079	0.000156	0.000076
飲料茶2	0.000111	0.000054	0.000117	0.000057
茶殻	0.330	0.16	-	-

表 13-3 茶加工試験のピフルブミド代謝物 B 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	4.131		4.131	
飲料茶1	0.000586	0.00014	0.000616	0.00015
飲料茶2	0.000504	0.00012	0.000563	0.00014
茶殻	0.671	0.16	-	-

## 令和4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4年度は、①令和3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 のリモート会議に参加し、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。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3年目として、昨年特定した食品41（群を含む）と有効成分23種について、JMPR に提出された作物残留試験条件とわが国の登録における Critical な使用条件を比較した。その結果、わが国の使用基準と整合する試験か Proportionality の原則を適用できる試験が十分な例数がある19種の有効成分・食品の組み合わせについて、JMPR による基準値の定義に従って基準値を推定した。

#### 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、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た。

農林水産省や農薬メーカーは、厚生労働省

が食品衛生法に基づいて設定した基準値を輸出先国が受け入れるよう依頼していた。しかし、2例の作物残留試験(作残試験)は、海外先進国で基準値を設定するには不十分とされているため、現在では農林水産省が資金援助をしてメーカーが追加の作残試験を実施し、輸出先国に対するインポートトレランス申請時にメーカーがその結果を提出している。

一昨年度、厚生労働省と農林水産省との協議により、作残試験が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有効成分については、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CodexMRL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、農林水産省だけでなく、厚生労働省も、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CodexMRL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。本 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。

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、厚生労働省はDrafting Groupの会議に積極的に参加する必要がある。本研究者は、2019年夏から参加しているが、厚生労働省からも2020年11月より継続して参加している。

2019年厚生労働省は、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残試験であっても、わが国の農薬使用基準(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、世界的に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 RCEG の下部組織である Drafting group on Definition of Residue への参加**

主に全体会議を4週間に1回と昨年度より頻度を上げてZoomを活用したリモート会議が実施された。それに参加し、適宜発言した。

## 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) 昨年度選択した23種の農薬有効成分のうち、新規剤としての評価または再評価が2000年以降になされているものを選んだ。これは作残試験や評価技術があまりに古いものは、科学的レベルが低いためである。使用拡大に伴う評価が2000年以降に実施されていても、上記の規準に整合しない有効成分は含めなかった。
- (2) 評価が2022年にされたものも、本報告書作成の時点でJMPR Evaluationが公表されていないので、評価には含めなかった。
- (3) (1), (2)および何らか別の理由で本研究の対象から排除した成分以外の有効成分について、昨年特定した食品(作物)(群を含む)41種(表1)の登録使用条件のうち使用方法(例えば葉面散布、雑草への直接散布、土壌散布、種子処理など)と休薬期間を調査し、その中から最短の休薬期間を抽出した。
- (4) 上記食品(作物)41種の作残試験でJMPRに提出されたものの実施条件のうち、有効成分ごとに使用方法と最終使用時から試料採取までの日数を抽出した。

- (5) (3)(4)を比べ、同一または同様の使用方法であり、最短休薬期間 $\pm 25\%$ で試料が採取されている作残試験を抽出した。
- (6) 上記によって選択された作物について、JMPRに提出された作残試験ごとに使用量・濃度、使用回数等を記述した。また、同様の情報を日本の登録情報で調査し、そのうちからCritical GAPを選択した。
- (7) 抽出された作残試験ごとに(6)の使用量または濃度を比較し、同一(25%ルールを適用)またはProportionalityの原則を適用できる条件であれば、当該作残試験を用いて、JMPRで決定されたResidue definitionに従って、MRL案を推定した。その際、必要に応じてOECD Calculatorを使用した。

## 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

本来2022年半ばの完成を目指していたが、参加者の関連組織における非公式なコメント要請を通じて、大きな進歩は成し遂げているものの、外部にはわかりにくい記述が多いことが指摘されたこと、リモートだけの作業では進行が遅いことなどから、完成は2023年末を目指すこととなった。

令和4年度における議論の中心も、令和3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 の改訂と説明文の整合

- 昨年度 Decision tree については議論がほぼ完了したが、今年度はさらに、過程の重複がないようにや理解しやすくなるようになどを目的として、Decision tree を改訂した。さらに本文もそれに合わせて改訂した。

- 毒性サブグループが毒性評価について本文を改訂。ほぼ終了とのこと。

(2) Conjugates と Bound residues について

- 本年度に本格的な議論をする予定であったが、アップデートした詳細なテキストは本年度に完成しなかったので、議論は来年度。

(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については、暴露評価の不確実性に関する短いテキストを加えることとなり、ほぼ完成。

(4) 飲料水に関する記述を米国・カナダで作成。欧州連合とは検討方法が異なるため、必ずしも同じ方法で飲料水の Residue definition を検討する必要はないことを追加。

(5) 章立ての再検討。

論理を追いやすいように何度も検討中。

(6) それ以外の論点

- 非公式なコメント提供期間に、数多くのコメントが提出された。その多くは理解を助けるための改訂の要請であったが、技術的な問題についてはいま

だに検討中。

- 対面の会議を 2023 年秋にパリで実施するかどうか検討中。

- スケジュール

2023 年末に完成の予定。

## 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) 詳細な検討の対象とする有効成分の決定 (以下では JMPR における情報を活用するため、有効成分には ISO 名を使用)

① 再評価が 2000 年より前に実施されている有効成分

- Cartap

- 2,4-PA dimethylamine (2.4-D)

- Diazinon

- Methyl bromide

② 新規評価または再評価が 2022 年に実施されたが、Evaluation が未公表であるため、評価に使えないもの

- Methidathion

- Trifluralin

③ その他の理由で本研究における評価の対象には適さないもの

- Maneb, Mancozeb, Thiram

Dithiocarbamates 類として評価されており、個別に評価されていないため。

- Thiophanate-methyl, Benomyl

2017 年 JMPR で Carbendazim、Benomyl、Thiophanate-methyl が再評価の予定であったが、Carbendazim の毒性データが提出されず、評価は完了できなかった。その後も JMPR の議題

に載っても Benomyl のデータは提出されなかった。Thiophanate-methyl の作残試験の結果が 2017 年に提出されているが、評価が完了しなかったので、Residue definition が決定されておらず、本研究で評価できない。

● Dinotefuran

主要メーカーが日本の会社である比較的新しい有効成分であるため、日本の作残データも新しく、JMPR にも提出されている。

④ 上記の結果、評価の対象とする 10 有効成分は以下の通り

- Glyphosate
- Bentazone
- Chlorothalonil (TPN)
- Captan
- Fenitrothion (MEP)
- Acephate
- Propineb
- Dichlobenil (DBN)
- Glufosinate
- Pendimethalin

このうち、除草剤が 5 剤、殺菌剤が 3 剤、殺虫剤が 2 剤である。

なお、昨年度決定した対象とする 41 種の食品（群）は、以下の表 1 に示した。

表 1. 対象とする食品（作物）（群を含む）

かんきつ類
りんご
なし
もも・ネクタリン
ぶどう
いちご

キウイ
バナナ
パイナップル
たまねぎ
ねぎ類(リーキを含む)
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
すいか
メロン
オクラ
トマト
なす
ピーマン
チンゲンサイ
ほうれんそう
レタス
いんげん類
えんどう
ササゲ類
だいず（枝豆を含む）
ラディッシュ
にんじん
じゃがいも
アスパラガス
いね
おおむぎ
こむぎ
とうもろこし
さとうきび

(2) 10 有効成分の登録使用条件との比較

表 2 に有効成分・作物ごとの使用方法及び最終使用時から試料採取までの日数・休薬期間・使用時期を示した。有効成分ごとに、41 種（群）の食品のうち、JMPR に作残試験が提出されており、わが国に登録がある作物に

ついでのみ記述した。

JMPR における作残試験の実施国（ISO の 2-letter code で示す）、使用方法（葉面散布、雑草への散布、土壌散布、種子処理等）および最終使用時から試料採取までの日数（DALA）または使用時を記載し、一方、わが国における当該作物への使用方法及び休薬期間（PHI）または使用時を記載し、それらを比較して、さらなる検討に供するかどうかを判断した。なお、Glyphosate については作残試験の実施国ごとに最終使用時から試料採取までの日数を記載している。

- 混合剤を含め多くの製剤が登録されている有効成分においては、同じ剤型であっても有効成分濃度が異なったり、製造販売者が異なったりすると、使用回数や使用濃度が異なることがあり、Critical GAP の特定が困難であった。

- Glyphosate などでは、「果樹」や「野菜」、「雑穀類」など広い範囲の作物群に登録があるため、JMPR に提出されたほとんどの作残試験と比較が可能である。ただし、JMPR に提出された作残試験がすべて葉面散布によるものであるのに対して、わが国における使用は、雑草に向けて播種・定植前に散布するものであるため、JMPR の提出した試験の多くは日本における MRL 設定には使用できなかった。

表 2. 有効成分・作物ごとの使用方法及び最終使用時から試料採取までの日数（または使用時期）と休薬期間（または使用時期）の比較

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
Glyphosate（除草剤）								
Banana	2005	雑草散布	BR	15/30/43/	果樹類	雑草散布	PHI 7 d	X
Kiwifruit	2005	雑草散布	IT	104/108 14	果樹類	雑草散布	PHI 7 d	X
Beans, dry	2005	生育期散布	BE	0,7/	種実類	雑草散布	播種前	X
			DK	19/9,21/				
			UK	0,7/7/10/9/ 7/10/9/ 7/10/9/				
			US	7/ 7/1,7/				
Peas, dry	2005 2019 <sup>e d/</sup>	生育期散布	BE	17/ 0,7/	種実類	雑草散布	播種前	X
			CA	12/16/14/			畝間処理	

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間 または使用時期	
				12/16/14/ DK 12/ 12/ 12/ 6/4/ UK 0,7/7/ 7/ 9/8			PHI 3 d	
Soya bean, dry (conventional)	2005	生育期 散布	US	7/8/9/ 15/9/ 15/9/ 9/ 9/ 7,16/10/ 7,16/10/ 7,16/10 7,16/10 11/8/11,25/13 11/8/11,25/13 11/8/11,25/13 11/8/11,25/13		雑草散布 または 収穫の 補助	出芽前 または 畝間処理 (PHI 1 d) または 落葉終期 (PHI 14 d)	○
Soya bean, dry (tolerant)	2005	出芽前 または 生育期 散布	US	104/140/34/97/98/10/110/16/ 89/13/75/77/81/94/108/116/1 33/139/53/103/126/18/66/73/ 11/69/70/80/90/15//151/52/8 1/83/97/14/66/74/10/91/108/ 12/93/16/94/15/95/11/75/86/ 87/96/88/76/99/		雑草散布 または 収穫の 補助	出芽前 または 畝間処理 (PHI 1 d) または 落葉終期 (PHI 14 d)	○
Barley	2005	生育期 散布	BE FR UK	0,7,14/ 7/0,7,15/0,7,14/8/ 7/0,7,15/ 0,7,14/0,7,15/8/7 0,7,15/ 0,7,14/ 7 8/7/ 8/7 7 7 9/12/6/8/7	麦類（小 麦を除く）	雑草散布	出芽前 または PHI 1日(周 縁部)	X
Maize (conventional)	2005	生育期 散布	US	7/6/	雑穀類	雑草散布	出芽前	X
Maize (tolerant)	2005	出芽前 散布	US	68/77/98/96/93/84/101/91/ 88/94/75/67/70/102/46/99 68/77/98/96/93/84/101/91/ 88/94/75/85/67/70/102/46/ 99	雑穀類	雑草散布	出芽前	○

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
				74/85/107/105/103/84/93/ 108/102/98/104/86/102/71 / 81/78/88/110/106/54/111				
Oat	2005	生育期 散布	CA	7/6/	雑穀類	雑草散布	耕起7日前	X
			DK	0,4,7,10,15/ 0,4,7,10,15/				
			UK	7/12/ 7 7 7				
Rye	2005	生育期 散布	DK	0,4,7,10,15/ 0,4,7,10,15/	雑穀類	雑草散布	耕起7日前	X
Wheat	2005	生育期 散布	BE	0,7,14/		雑草散布	出芽前	X
			FR	7/0,7,14/0,7,15/0,10,18/ 0,9,14/10/ 7/8/				
			UK	7/10/ 7/ 7/8/6 7/6 7/6				
Sugar cane	2005	生育期 散布	US	10,28/10,35 10,28/ 10,35/10,28/		雑草散布	耕起10日前	X
Tea	2005	雑草散布	JP	3/7		雑草散布	摘採7日前	○
			LK	1,7,14/ 1,7,14/ 1,7,14/ 8,15 8,15				
			IN	14 14				
			TW	14 15				
Bentazone (除草剤)								
Onion	2013	散布	BR FR DE GR IT NL ES	30/29,43/29/30,40/30,44/ 100/99/96/85 48/49/		雑草散布	移植後4葉期、PHI 30 d	○
Green pea	2013	散布	UK US	Seed (2例) 28/ Whole pod 28/10/	実えんどう、さやえんどう	雑草散布	3-6葉期 PHI 40 d	X

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
Beans, dry	2013	散布	FR DE ES UK	BBCH 14-15 204/122/ BBCH 12-13 67/69/88/66/105/107/85/82/1 01/89/98/ BBCH 76 28/	いんげん まめ	雑草散布	初葉展開期一本葉抽出始期 (BBCH 11)	X
Peas, dry	2013 2018 も	散布	CA US	40/31/30/33/34/111/28/ New data (2015) 28/32/37/21/27/30		雑草散布	3-6 葉期、 PHI 70 d	X
Soya bean, dry	2013	散布	FR DE GR IT ES US	93/80/68/77/90/104/88/85/90 / 79/90/ 55/56/114/119/84/78/82		雑草散布	生育期、 PHI 45 d	X
Maize	2013	散布	FR DE IT NL ES UK US	84/119/124/76/63/65/86/96/1 44/122/109/100/114/127/99/8 9/106/63/62,105/69/81/89/13 8/142/140/109/70/		雑草散布	PHI 50 d	X
Rice	2013	散布	BR CN FR JP PT	Grain 86/87/92/87/ 120/ 40,50,60/ Brown rice 0,30,45,59/		落水散布・湛水散布	PHI 50 d	○
Wheat	2013	散布	DK FR DE IT NL ES	78/71 87/103/95/91/87/91/90/		雑草散布	PHI 45 d	X
Chlorothalonil (TPN) (殺菌剤)								
Peach	2010 2015	葉面散布	IT PT ES US	77/13/21/20/ 2013 TRIALS 60/62/57/59/58/56		散布	PHI 1 d or 3 d	X
Grape	2010	葉面散布	FR DE HU ES US	0,1,3,5,7,10,14/14/21/23/20/ 0,3,6,15,21/0,3,7,14,21/30		散布	PHI 60 d	X
Onion	2010 2015	葉面散布	UK US	12/14/ 2013 TRIALS 7/6/		散布	PHI 7 d	○
Green onion	2010 2012 2015	葉面散布	IT UK US	0,3,7,10,14/14,21/ 7,14,21/14/ 2013 TRIALS 14/		散布	PHI 14 d	○

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
Cabbage	2010	葉面散布	CH	7/ 1 例散布		散布	PHI 14 d	X
Cucumber	2010	葉面散布	IT US	0,6,13,20/1/0		散布	PHI 1 d	X
Cucumber (indoor)	2010	葉面散布	FR DE	0,3/0,1,3/0,7,14,21/0,4,7,14,22/		散布	PHI 1 d	X
Summer squash	2010	葉面散布	UK	3/ 3 例	ズッキーニ	散布	PHI 1 d	X
Melon	2010	葉面散布	FR IT ES	0,7,14/3/3,7/0,3,7/0,1,3/0,3,7,14/		散布	PHI 3d	○
Melon (indoor)	2010	葉面散布	FR IT ES	3/3,9/0,1,3/3,7/0,14/0,3,7,13,20/0,3,7,14,21/		散布	PHI 3d	○
Winter squash	2010	葉面散布	US	0/ 1 例	かぼちゃ	散布	PHI 7 d	X
Okra	2010	葉面散布	CI	2,7/7,14,21/		散布	PHI 1 d	X
Peppers	2010 2015	葉面散布	BR US	0,1,3,5,7/0,3,5,7,14/0,7/3,7,14,29/3/2/2,6.13,27/2,3,7,14,28/2,7,13/3,8,14/2,7,14/2,6,13/2/	ピーマン	散布	PHI 1 d	X
Tomato	2010 2015	葉面散布	US FR DE ES UK	0,7,14/0/0,7,8,14/0,8,14,21/11/3/ Indoor 2015 0,1,3/3.	トマト ミニトマト	散布	PHI 1 d	○
Beans, dry	2010	葉面散布	FR ES UK	0,3,7,10,14/	小豆	散布	PHI 14 d	○
Soya beans, dry	2010	葉面散布	US	57/45/47/54/43/40/68/13		散布	PHI 21 d	X
Carrot	2010	葉面散布	FR DE ES UK	0,3,7,10,13/0,3,7,10,14/14/4,7,11,14/0,3,7,9,14/12/		散布	PHI 7 d	○
Potato	2010	葉面散布	FR DE ES UK	0,3,7,10,14/0,3,6,11,15/7/6		散布	PHI 7 d	○
Asparagus	2010 2015	葉面散布	DE GR US	268/245/223/224/195/189/192/231/262/233/215/248/193,235/ 97/107/223/ 2013 TRIALS 228/231/230/120		散布	PHI 1d	X
Captan (殺菌剤)								
Apple	2000	葉面散布 & Post-	AR AU BR	14/ 7,14,27/ 1,7/		散布	PHI 1 d	X

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
		harvest dipping	CA CL FR DE HU IL JP NL PT ZA UK US	6,13,20/7,14,21/6,13/6,13,21/ 7,14,21/ 29,60/28,59/120/ 0,14/0,22,44/0,11,31/0,17,36/ 30,39/29,41/31,40/ 0,2,3,7,14/0,7,14,21/0,7,14,2 0/0,3,7,13,20/0,3,6,13,20/0,3, 7,14,20/0,3,7,14,19/0,3,7,14, 22/ 10 0,23,36,83/ 77/56/1,3,5,10/3,7,14,21/14,2 1/ 0,7,14,21/ 0,10,21/ 0,4,8,16,32,59/4,8,16,59/4,8, 32,59/ 0,12,21/0,14,28,42,56/0,7,21, 35/0,14,28,42,56/0,7,14,35/0, 14,28,42,56/0,7,14,35,42/7,2 1/12,26,39,53,67/7/6,20,35/1 1,38/6/7,21/11,25,38/ 0,30/41,55,69,83,97/14,21,28 ,42,55/0/7,14/0,7,14/0/				
Pear	2000	葉面散布 & Post-harvest dipping	AU CL DE IT JP (6) ZA UK US	6,14,27/ 26,57/28,60/30,61/ 0,3,7,14,20/ 0,7,14/ 3,7,14/ 32,40/105,112/ 0,14,28,42,56/7,21,35/7,21,3 5,49,63/12,26,37,51,65/37,51 ,65/7,20,34/ 0,7,14/0/0,1,3,7,14		散布	PHI 3d	○
Peach	2000	葉面散布 & Post-harvest dipping	AU CA CL IT JP ES US	6,14,27/ 3/1,3,7/0,1,3,5,7,10/0,1,4,7,1 2,14/0,1,2,3,5,7,10,14/ 27,50/24,46/28,50/ 0,10,20,31/0,10,20,31,40/39/ 0,10,20,30,40/0,10,20,30/ 2,5,10/1,5,10/1,3,7/ 10,20,28/ 0,1,3,7,14/0/		散布	発芽前	X
Grape	2000	葉面散布	AU BR CL FR DE JP US	7,14,21/0,7,14,21/ 4/1/ 7,21/15/ 0,11,20,33/33/0,10,22,45/0,1 0,21,45/ 0,28,47,77/3,45/0,28,42/0,21, 41/0,28,42,57/0,14,28,35,50/ 0,14,35,46/0,14,28,35,55/0,1 4,28,35,47/3,45/0,28,42/0,28,		散布	PHI 30 d	○



作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
				47/28/36,42/49,55/43,36/55,50/42,34/57,48/30/38,43/49,56/0,10,21,26,33/0,10,21,29,35/0,10,20,27,33/0,10,21,26,35/0,7,14,20,27/0,7,14,21,28/23/15/27/13/3,7,14,21/14,21,30(indoor)/14,21,30/14,21/14/21/36/0/76,67,57/103,90,78/90,80,73/116,96,84/136,118,104/				
Strawberry	2000	葉面散布	AU BE CL DE HU IL NL ES US	1,2,3/ 0,4,7/14(indoor) 3,7/ 0,3,7,14/8/ 0,5,10/ 0,17,24,31/ 14(indoor) 0,12,21/ 2/0/		散布	PHI 14 d	○
Cucumber	2000	葉面散布	BR JP US	1/ 1,3,7,10(indoor)/ 1,3,7,10/0/		種子粉衣 灌注	播種前 播種-3 葉時	X
Melon	2000	葉面散布	JP US	1,3,7,14(indoor)/14,21/0/6		散布	PHI 14 d	○
Tomato	2000	葉面散布	BR GR IL JP MX US	1,7/1,2/ 1,7,15,22,28/1,7,14,21,28/ 0,4,11/ 1,3,7,14(indoor)/ 1,3,7,14/ 7,14/ 0/0,7,14/		種子粉衣 灌注	播種前 播種-3 葉時	X
Fenitrothion (MEP) (殺虫剤)								
Apple	2004	散布	CA JP	0,7,14,23/3,7,14/80/117/22/15/7/3/117/45/19/8/14,21/31,45/21,30/14,21,30/30,45/29/30/31;		散布	PHI 30 d	○
Pear	2004	散布	CA	0,7,14,21/7,14/ 2例		散布	PHI 14 d	X
Green broad bean	2004	散布	JP	3,7,14/3,7/13/ 3例	未熟そら まめ	散布	PHI 3 d	X
Immature soya bean	2004	散布	JP	3,13/3,11/7,14/21,30/21/30	枝豆	散布	PHI 21 d	○
Soya bean, dry	2004 2007	散布	JP BR	56/43/55/45/38/11/18/13/20/21,31/21/30/ New data for 2007 18/20/21/ 0,3,7,14,21/14/		散布	PHI 21 d	○
Beans, dry	2004	散布	JP	14,21/21,30/ 4例	豆類	散布	PHI 21 d	X
Winter barley	2003	散布	AU JP	0,1,3,7,14/ 7,14/ 3例	秋播き大 麦	散布	PHI 7 d	X
Rice	2003	種子処	JP	15,21/14,21,30/21/20/		散布	PHI 21 d	○

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
		理 + 散布		21(Seed appl なし)		(種子処理は播種前)		
Winter wheat	2003	散布	AU JP	0,1,3,7,14/ 7/14 合計4例	秋播き小麦	散布	PHI 7 d	X
Acephate (殺虫剤)								
Broccoli	2003	散布	CA US AU BR FR JP ES	14/ 0,3,7,14/14/42/7,14/14,21/6,14/ 4/ 7,14,21,28/ 0,7,14,21/ 7/0,3,7,14/14/13/ 7,14,21/ 14/0,3,7,14,21/		株元散布	定植時 (定植から収穫まで2か月ほど)	X
Cabbage	2003	散布	AU BR CA FR DE JP NL ZA UK US	1,3,5,7/ 7,14,21/ 0,7/3/ 0,7,14,21/7/0,7,10,14/ 0,7,10,14,21/ 6,13,19/14,21,30/ 14/ 1,4,8,14,21/ 103/ 0,3,7/21,28,35/14/21,27,34/		散布	PHI 30 d	○ JP U S
Cucumber	2003	散布	FR IT PR ES US	0,3,6,14/7/ 21/14,21/0,3,7,14,21/ 0,7,10/ 0,3,7,14,21/ 0,7,14/0,3,7,14/0,7,10/3,7/0,3,7/3/3,10/4,7/7,14/		植穴処理	定植時	X
Eggplant	2003	散布	FR IT ES	0,7,14,21/7/14/0,3,7,14/ 21/ 0,3,7,14,21/		植穴処理	定植時	X
Peppers	2003	散布	CA FR IT ES US	1,3,7/1,3,5,7/3,7/ 7,14,21/0,7,13,20/7/14,21/21/ 0,3,7,14/14/ 21/14,21/ 21/0,3,7,14,21/ 0,3,7/0,3,7,14/6/29/7/23/7,14/		株元散布	定植時	X
Tomato	2003	散布	AU BR CA FR IT JP ES US	1,3,5,7/ 3,7,14/ 3,7/ 16,22/1,7/0,7,13,20/7/14/0,7,10,14/13,20/20/15,22/14,21/21/ 1/ 1,3,7/ 14/14,21/ 3/		植穴処理	定植時	X
Lettuce	2003	散布	BE CA	3/ 7/3,7,14/		散布	PHI 30 d	X

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
			FR DE	0,7,14,21/0,1,4,7,10,14,21/0, 7/0,7,11,15/21/14/ 0,7,14,21/0,7,10,14,21/				
Common beans	2003	散布	CA FR DE IT ES US	3,7/ 0,7,14,21/14,21/21/14/17/23/ 0,7,14,21/ 21/14,21/ 0,3,7,14,21/14,21/ 0,7,14/0,7/9/14/22/0,7,14,62/ 0,7,14,28/0	いんげん まめ	散布	PHI 14 d	○
Beans, dry	2003	散布	US	0,7,14/41/30/22/9(+7)/6/16/6 6/56/0,15/	いんげん まめ	散布	PHI 14 d	○
Soya bean, dry	2003	散布	BR US	14,21,28/ 14/16/14,28/14,22/13(+30),2 1/15(+30)/26/112/15(+30), 23(+23)/		散布	PHI 60 d	X
Potato	2003	散布	CA FR IT UK US	3,7/4,8/7/ 0,7,13,20/ 21/30/ 68/35,47/14/ 0,3,7,14,49/0,3,7,14/7,21/21, 28/60/13/18/		散布	PHI 30 d	X s
Propineb (殺菌剤)								
Apple	2004	散布	BE DE IT ES	66,80,107,115/115/ 28,55,69,76/27,55,65,76/127/ 119,133,159/110,124,152,159 /119/ 89,103,131,138/105,119,147, 154/134/		散布	PHI 45 d	X
Pear	2004	散布	BE DE IT	117/ 120/ 105 計3例		散布	PHI 45 d	X
Watermelon	2004	散布	GR IT	0,3,7,14/ 0,3,7,14/ 計4例		散布	PHI 1 d	X
Dichlobenil (DBN)(除草剤)								
Peach	2014	Soil appl.	US	20/47/63/68 4例		雑草散布	春の雑草発生期	X
Glufosinate (除草剤) 注：JMPR および CCPR で検討対象となっているのは Glufosinate ammonium である								
Grapefruit	2012	雑草散布	US	7,11,14,17,21/14/13/	かんきつ類	雑草散布	PHI 21 d	X
Lemon	2012	雑草散布	US	14/7,10,14,17,21/	かんきつ類	雑草散布	PHI 21 d	X
Mandarin	2012	雑草散布	US	14/	かんきつ類	雑草散布	PHI 21 d	X
Orange	2012	雑草散布	BR ES IT GR US	40/10,20,30,40,50/ 0,7,14/0,14/ 0,7,14/0,14/ 0,20/ 7,11,14,17,21/14/13	かんきつ類	雑草散布	PHI 21 d	○

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
Apple	2012	雑草散布	BR DE ES FR IT GR PT US	0,3,5,7,10/7/ 5,10,14/0,14/ 0,7,14/ 0,7,14/0,7,13/0,14/ 0,7,14/ 0,7,14/ 0,7,14/ 173/77/104/137/14/15/75/25/ 14,27/13/7/28/		雑草散布	PHI 1 d	X
Pear	2012	雑草散布	US	14/7,9,14,16,21/		雑草散布	PHI 1 d	X
Nectarine/ Peach	2012	雑草散布	BR DE ES FR IT PT US	0,3,5,7,10/7/ 15,28,50/11,16,21/ 0,7,14/0,14/ 0,7,14/0,14/ 0,7,14/0,13/ 0,7,14/0,14/ 14/16/7/15/		雑草散布	PHI 1 d	X
Grape	2012	雑草散布	BR DE PT IT GR ES FR US	0,7,14/7/14/ 0,5,10,14/0,14/0,14,21/ 0,7,14/ 0,7,14/0,14/ 0,7,14/ 0,7,14/ 0,14/0,14,21/ 37/15/31/14/84/87/28		雑草散布	PHI 1 d	X
Strawberry	2012	雑草散布	FI DE FR	33/ 43,54,61/55,62,69/42,55,63/4 0,47,54/ 4/0,2,4,6/		雑草散布	PHI 1 d	X
Banana	2012	雑草散布	BR CO MX CR EC PH	11,21,31/7/10/0,3,7,10,15/ 4,35,62/30,84,155/6,63/8,65/ 8,57/7,63/7,21,35,56/ 8,36,63/21,49,76/7,58/7,63/7, 55/7,56/8,58/7,63/ 6,48/7,56/6,20,34,55/7,49/ 7,56/7,21,35,56/ 80/6/97/65/7/63/8/9,30/23/31 ,58/	果樹（かんきつ類、りんごを除く）	雑草散布	PHI 1 d	X
Kiwifruit	2012	雑草散布	IT US	14/ 14/	果樹（かんきつ類、りんごを除く）	雑草散布	PHI 1 d	X
Onion	2012	雑草散布	DE FR IT ES GR PT UK	134,144/115,125/136,146/10 6,117/148/ 148,155/156,163/140/231/ 127,134/117,124/105/ 125,132/111,118/96,103/ 162,169/ 104,111/ 148/		雑草散布	PHI 1 d	X

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
				(数字2つは Fresh Bulb と Dried Bulb)				
Lettuce, head	2012	雑草散布、定植前散布又はこの組合せ	BR GR IT PT ES FR NL UK DE BE	0,3,5,7,10/7/ 21,42/0,21/39,60/29,51/0,22/ 0,7,13,20/0,7,14,21/ 36,57/0,21/25,46/62,83/0,7,14,21/ 45,67/0,22/35,55/0,21/ 42,63/0,21/0,7,14,21/ 0,7,14,21/0,7,15,21/ 0,7,14,21/ 0,7,14,21/ 0,6,13,20/ 0,7,14,21/ (0を含むのは雑草散布と組合せ)、長いのは定植前散布	レタス	雑草散布	PHI 30 d	X
Common (Kidney) bean	2012	雑草散布	DE FR NL ES IT	Bean+pod 0,7,14/7,14/20/49/43/34/26/36/32/38/ Bean, green (試料少ない) 73/78/46/48/50/70/47/ Bean, dry (bean+pod と対応) 35/42/67/57/69/48/46/63/122/95/72/68/84/81/75/62/	さやいんげん	雑草散布	定植5日前 畝間処理、 PHI 28 d	X
Beans, dry	2012	Pre-harvest desiccation	BR	5/ 7例すべて<LOQ	豆類(大豆を除く)	雑草散布	定植5日前 畝間処理、 PHI 28 d	X
Soya bean, dry (tolerant)	2012 2014 (new US GAP; R2の散布は不可)	雑草散布(生育早期や Bloom)	US	GS R2: 82/93/86/69/77/102/76/91/62/60/84/71/81/78/70/90/ R2.5-R3: 64/ R2.5: 82/ R3: 80/ GS 13: 104/ GS 14: 123/111/78,95,104,112,118/85/98/107/93/106/104/127/117/82/ GS 15: 105/76/102/ GS 16: 85,100,110,120,125/  New data (2012) 2回散布のうち last appl GS 15: 98/97/110/ GS 17: 104/ GS 50: 86/ GS 59: 96		雑草散布	定植5日前 畝間処理、 PHI 28 d	X
Carrot	2012	雑草散布(出芽前)	DE FR PT	93,103/88,103/96,118/86,100/81,95/87,100/80,98/79,105/69,83/		雑草散布		

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
			IT ES GR	85,99/ 91,105/63/92/ 93,107/97/ 99,113/109/				
Potato	2012	Crop dessica tion	BR FR DE UK IT ES PT NL BE US	10/7/ 0,14/0,13/0,7,13/0,7,14/0,7,1 4,21/0,7,15,21/0,7,13,21/ 0,7,15/0,7,14/ 0,7,14/ 0,7,14,21/ 0,7,14,19/ 0,7,14,21/ 0,7,14/0,7,14,21/ 0,7,14/0,7,14,21/ 10/9/		雑草散 布	PHI 21 d	○
Asparagus	2012	雑草散 布（出 芽前）	DE IT ES FR	0,3,7,14,22,28/0,3,7,14,21/0, 3,7,14,21,28,34/0,3,7,14,21,2 7/0,3,7,14,21,28,35,39/ 0,3,7,14,21/ 0,3,7,14,21/ 0,3,7,14,21/		雑草散 布	PHI 1 d	X
Pendimethalin（除草剤）								
Grape	2021 <sup>e</sup>	雑草散 布	US	21/20/		土 壤 散 布	萌芽前	X
Onion	2016	雑草散 布	DK FR DE GR IT ES NL US	BBCH 13 EU 90,98/90,97/79/90,100/90/91, 127/ Post-emergence EU 60,76,127/122 Pre- & post-emergence EU 129/113 Pre-emergence EU 107/156/ BBCH 13 US 56,70/58/ BBCH 15-17 or 14-15 US 45/		土 壤 散 布	直播き：本 葉 2 葉期 移植：定植 後、PHI 60 d	○
Green onion	2016	散布	US	Post-emergence 28/29/30/33/1,15,30,35,40/	ねぎ	土 壤 散 布	定植 - 10 日後	○
Leek	2016  2021 <sup>e</sup>	散布  葉面散 布	FR GR  DE NL PL FR IT	Pre-plant 134/184/57,134/67,107/ 1 d after planting 70/ BBCH 13 0,57/0,44/ 2017-19 trials 0,63/91/49/84/76/99/97/83/8 7/118/ 0,69/ 0,70/ 0,82/0,105/0,57/57,134/63,10	にら	土 壤 散 布	定植 - 10 日後  畝間処理、 PHI 30 d	○

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>d/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
			GR	7/70/134/ 0-146/ 0,45/				
Leaf lettuce	2016	散布	US	BBCH 13-15 US 19,33/ BBCH 15-18 US 20,29/ 生育期 US 20,29/21,27/19,26/18,28/21,28/21,31/20/	非結球レタス	土壌散布	定植前	○
Soyabean, dry	2021 <sup>e</sup>	出芽前散布	US ES IT FR	136/110/ 162/164/155/ 162/148/ 137/182/		土壌散布	出芽前	○
Carrot	2016	散布	FR DE GR IT ES NL UK US	BBCH 13 EU 41,84/41/42/42,68/42,64/42,63/41,58/41,69/42,70/42,69/ BBCH 14 EU 42,74/ Pre-emergence US 59/61/46/51/60/ Pre- and post-emergence US 14,28,45,59,74/30,43,61,75/		土壌散布	出芽前	○
Asparagus	2016	散布	GR IT ES US	Pre-emergence EU 11,27,55/14,28,56/14,28,55/ Pre-emergence US 7,14,21/14/		土壌散布	萌芽前	○
Maize	2021 <sup>e</sup>	散布	US ES FR DE IT	BBCH 14-15 US 113/119/ BBCH 16 EU 127/150/140/145/144/141/129/122		土壌散布	2葉期まで (BBCH 12)	X
Rice	2021 <sup>e</sup>	散布	IT ES HU US BR	BBCH 13 Non-flooded EU 108/118/115/ Pre-emergence (BBCH 0) EU 158/ BBCH 11-12 US 110/122/ Preemergence BR 118/125/	陸稲	土壌散布	出芽前	○
Wheat	2021 <sup>e</sup>	散布	US DE AT NL IT ES	Pre-emergence (BBCH 0-4) US 169/238/267/85/84/279/184/ Pre-emergence (BBCH 0-8) US 232/216/161/291/162/ BBCH 22 (2 <sup>nd</sup> tiller) US 142/117/76/175/239/132/54/62/67/258/132/106/ BBCH 29 Europe 113/	麦類	土壌散布	2葉期まで (BBCH 12)	X

作物	JMPR				わが国の登録			検討対象 <sup>c/</sup>
	検討年	使用方法	実施国	DALA <sup>a/</sup>	対象 <sup>b/</sup>	使用方法	休薬期間または使用時期	
				96/ 110/ 103/ 77/				

a/ 最終使用時から試料採取までの日数。試験ごとに/で区切ってある。ただし、試験の独立性はここでは考慮していない。また同じ実施国における同一使用量・同一 DALA の場合は繰り返していない。

b/ 作残試験の対象作物の名称と異なる場合のみ

c/ 同じ使用方法で、わが国の最短休薬期間または使用時期と整合する作残試験がある場合に○

d/ e は extra meeting を示す

- 上記の検討の結果、以下の 33 の有効成分・食品の組み合わせについてさらなる検討を加えることとした。

Glyphosate	だいず とうもろこし(GM) 茶	
Bentazone	たまねぎ こめ	
Chlorothalonil (TPN)	たまねぎ ねぎ メロン トマト いんげんまめ にんじん ばれいしょ	
Captan	なし ぶどう いちご メロン	
Fenitrothion (MEP)	りんご えだまめ だいず こめ	
Acephate	キャベツ いんげんまめ (未成熟) いんげんまめ	
Glufosinate	オレンジ ばれいしょ	
Pendimethalin	たまねぎ ねぎ リーキ	

非結球レタス  
だいず  
にんじん  
アスパラガス  
こめ

なお、Propineb および Dichlobenil (DBN) については、評価の対象とできる作残試験はなかった。

- (3) (2)で選んだ 33 の有効成分・食品の組み合わせにおける使用条件の比較と、MRL の推定

- それらについて、当該有効成分の使用量・濃度 (情報があれば) とともに、日本の登録における使用量・濃度を表 3 に記述した。
- 各有効成分については、JMPR における植物性食品における MRL 設定のための現在の残留物の定義 (Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities) を示した。



- わが国の GAP に整合する条件で実施された作残試験における残留濃度を使用して、MRL を推定した。なお：
  - より高い使用量や、より遅い時期の使用の結果、残留濃度が<LOQ の場合にはその結果も活用した。
  - 必要に応じて、可能であれば、Proportionality concept を活用して、残留濃度を換算した。
  - 必要に応じて、OECD Calculator を活用した。

表 3. JMPR に提出された作残試験の有効成分・作物ごとの試験条件と日本の Critical GAP の比較

日本の GAP としては、作残試験における使用法と類似のものを選択した。対象作物が異なる場合は、対象作物を明記した。

作残試験の結果として、日本の GAP に明記されている休薬期間に近い試料採取時期 (DALA) とその時の残留濃度を示している。なお、より早い採取時期やより高い使用量で実施した試験の結果であっても MRL 推定に有用な場合には記載した。剤型については省略した。

「GAP と整合？」の欄には：MRL 設定に残留濃度を、そのまま活用 (○)、Proportionality の原則により換算後活用 (P)、そのまま活用できない (X)、試験に独立性がない (－) の区別を示した。ただし、「そのまま活用できない」場合であっても、上記のように MRL を LOQ 値に設定する場合には活用できる場合もある。

A) Glyphosate

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

For soya bean, maize and rape: Sum of glyphosate and N-acetylglyphosate, expressed as glyphosate,

For other crops: Glyphosate.

Crop: Soya bean (Desiccation use)								
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)			GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Glyphosate	N-acetyl-glyphosate	Total	
GAP	1.86 x 2 1.96		播種前 2 落葉終期	PHI 14 日				-
US	2.1 x 2 1.7	1.7, 1.2 0.90		15	12	1.3	14	○
US	2.5 x 2 1.7	NS, NS 0.45		16	1.1 c0.38	0.52 c0.25	1.9	○X 問題有
US	5.0 x 3 1.7	2.7,2.7,2.7 0.45		11	0.09 c0.09	<0.05	0.09 c0.09	○X 問題有
US	5.0 x 3 1.7	NS,NS,NS 0.45		11	1.7 c1.0	0.59 c0.36	2.6	○X 問題有
US	5.0 x 3 1.7	NS,NS,NS 0.72		13	3.4	0.86	4.7	○
US	6.4 0.84 x 3	6.9 0.89 x 3	(tolerant)	13	3.2	3.9	9.1	P
US	6.4	4.9	(tolerant)	16	1.8	1.9	4.7	P

Crop: Soya bean (Desication use)								
実 施 国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)			GAP と 整 合 ?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Glyphosate	N-acetyl-glyphosate	Total	
	0.84 x 3	0.89 x 3						
US	6.4 0.84 x 3	3.4 0.45 x 3	(tolerant)	13	2.6	4.6	9.6	P
US	6.4 0.84 x 3	5.9, 0.79 0.83, 0.86	(tolerant)	13	0.34	0.48	1.1	P
US	6.4 0.84 x 3	3.4 0.45 x 3	(tolerant)	11	3.6	2.6	7.6	P
US	6.4 0.84 x 3	4.4, 0.56 0.55 x 2	(tolerant)	13	5.3	1.5	7.6	P
US	6.4 0.84 x 3	5.9, 0.79 0.83, 0.86	(tolerant)	13	0.84	0.72	1.9	P
US	6.4 0.84 x 3	4.6, 0.89 x 3	(tolerant)	15	2.4	3.9	8.3	P
US	6.4 0.84 x 3	3.4 0.45 x 3	(tolerant)	13	1.8	2.7	5.9	P
US	6.4 0.84 x 3	5.9, 0.83, 0.78, 0.86	(tolerant)	14	2.7	1.8	5.4	P
US	6.4 0.84 x 3	6.4, 0.90, 0.90, 0.89	(tolerant)	12	3.7	0.42	4.0	P
US	6.4 0.84 x 3	6.1, 0.56, 0.55, 0.56	(tolerant)	12	0.93	1.5	3.2	P
US	6.4 0.84 x 3	3.4, 0.45 x 3	(tolerant)	16	0.16	0.27	0.57	P
US	6.4 0.84 x 3	4.2, 0.53 0.53, 0.55	(tolerant)	15	1.77.6	0.96	3.2	P
US	6.4 0.84 x 3	3.4 0.45 x 3	(tolerant)	12	0.37	0.27	0.78	P
US	6.4 0.84 x 3	3.6, 0.41, 0.43, 0.62	(tolerant)	12	0.97	1.6	3.4	P
US	6.4 0.84 x 3	3.3, 0.45, 0.44, 0.44	(tolerant)	14	0.44	0.46	1.1	P
US	6.4 0.84 x 3	6.7, 0.83, 0.87, 0.88	(tolerant)	11	0.58	0.60	1.5	P
US	6.4 0.84 x 3	3.4 0.45 x 3	(tolerant)	12	2.8	2.5	6.6	P
US	6.4 0.84 x 3	3.5, 0.83, 0.76, 0.76	(tolerant)	11	0.56	1.2	2.4	P
US	6.4 0.84 x 3	6.6, 0.84, 0.82, 0.84	(tolerant)	11	1.4	1.7	4.0	P
US	6.4 0.84 x 3	4.7, 0.59, 0.57, 0.59	(tolerant)	12	0.27	0.21	0.59	P
US	6.4 0.84 x 3	3.5, 0.89, 0.75, 0.69	(tolerant)	11	0.43	0.68	1.5	P

上記の作残試験では多くの例で1回余分に散布しているが、前3回の散布は最終残留濃度に大きな影響を与えていないように見える。コントロール区の濃度が処理区の濃度に比べて3分の1から同様の値を示す3例を除外して Proportinality concept を最終使用量に適用して、計算すると残留濃度は以下ようになる。

1.26, 1.31, 1.73, 2.44, 2.44, 3.32, 3.32, 4.21, 5.14, 5.32, 7.09, 7.09, 7.53, 8.86, 8.86, 10.4, 12.0, 13.1, 14.6, 15.3, 16.8, 16.8, 18.4, 20.2, 21.3 mg/kg.

OECD Calculator を活用すると

MRL = 40 mg/kg

Crop: Maize (Grain. GM のみ)								
	Application (散布)				Residue (mg/kg)			GAP と 整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Glyphosate	N-acetyl- glyphosate-	Total	
GAP	1.86 x 2		出芽前		-	-	-	-
Pre-emergence のみに使用した作残試験はない。								

Crop: Tea (Dried tea leaves)								
	Application (散布)				Residue (mg/kg)			GAP と 整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Glyphosate			
GAP	1.86 x 2			PHI 7 日	-	-	-	-
JP	4.5 x 3	0.90 x3		7	0.04			P
SR	2.2 x 2		Black tea	7	0.42			○
SR	2.2 x 2		Black tea	7	1.3			○
SR	2.2 x 2		Black tea	7	0.41			○
SR	2.2 x 2		Black tea	7	0.81			○

整合する作残試験は 4 例しかない。JMPR の評価時から日本の GAP が変更になったと考えられる。日本の試験を加えても 5 例であり、茶の MRL 設定には不十分である。

#### B) Bentazone

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

Bentazone

Crop: Onion (bulb)								
	Application (散布)				Residue (mg/kg)			GAP と 整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Bentazone			
GAP	0.48		4 葉期まで	PHI 30 日	-	-	-	-
ES	0.957		43	30	<0.01			P
IT	0.957		43	29	<0.01			P
GR	0.957		45	30	0.02			P
FR	0.957		43	29	<0.01			P
ES	0.957		43	30	<0.01			P
IT	0.957		43-45	30	<0.01			P
GR	0.957		41	30	<0.01			P
FR	0.957		43	29	<0.01			P

試料採取時期がわが国の GAP に整合する作残試験を抽出した。ただし、使用時期は遅くなっている。使用量が約倍量であるため、Proportionality concept を活用すると、  
 $<0.005 \times 7, 0.01 \text{ mg/kg}$  MRL = 0.015 mg/kg.

Crop: Rice (Grain or husked rice)								
	Application (散布)				Residue (mg/kg)			GAP と 整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Bentazone			
GAP	2.8 x 2			PHI 50 日	-	-	-	-
CN	2.16		Grain	50	<0.02			○
CN	2.16		Grain	50	<0.02			○
JP	2.8 x 2		Husked rice	45	<0.01			○

Crop: Rice (Grain or husked rice)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Bentazone		
JP	2.8 x 2		Husked rice	45	<0.01		○

わが国の休薬期間に整合する時期に試料を採取したのは上の4例。そのうち2回使用しているのは日本の2例のみ。さらに、中国での試験ではもみ米、日本での試験では玄米を分析している。コメのような摂取量も貿易量も多い食品について2例では不十分であるので、MRL策定は不十分である。

### C) Chlorothalonil (TPN)

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

Chlorothalonil

Crop: Onion (bulb)							
実施国	Application (葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Chlorothalonil		
GAP		0.07 x 6		PHI 7 日	-	-	-
US	2.5 x 3	0.89 x 3	BBCH 48	7	0.22		X
US	2.5 x 3	1.1 x 3	BBCH 49	7	0.40		X
US	2.5 x 3	1.1 x 3	BBCH 49	7	0.40		X
US	2.5 x 3	1.1 x 3	BBCH 49	7	0.56		X
US	2.5 x 3	1.1 x 3	BBCH 48	7	0.68		X
US	2.5 x 3	1.1 x 3	BBCH 48	7	0.083		X
US	2.5 x 3	1.3 x 3	BBCH 49	6	0.48		X
US	2.5 x 3	1.2 x 3	BBCH 48	6	0.068		X

上記の試験において、最終使用時期は日本のGAPと整合しているが、使用濃度はProportionalityを使えないほど高く、使用回数は少ない。十分な数の試験はあるが、MRL推定に使用するの是不適切である。

Crop: Green onion (whole plant, without root)							
実施国	Application(葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Chlorothalonil		
GAP		0.05 x 3		PHI 14 日	-	-	-
US	1.5 x 5	0.65 x 5	BBCH 17	14	0.42		X
US	1.5 x 5	0.65 x 5	BBCH 49	14	39		X
US	1.5 x 5	0.65 x 5	BBCH 18	14	0.29		X

最終使用時期は日本のGAPと整合しているが、使用濃度はProportionalityを使えないほど高く、使用回数も多い。3例しかないこともありMRL推定に使用するの是不適切である。

Crop: Melon (whole fruit)							
実施国	Application (葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Chlorothalonil		
GAP		0.057 x 5		PHI 3 日	-	-	-
FR	1.5 x 3	0.15 x 3		3	0.03		P
ES	1.5 x 4	0.3 x 2, 0.2 x 2		3	0.32		P
ES	1.5 x 4	0.3 x 2,		3	0.19		P

Crop: Melon (whole fruit)							
実施国	Application (葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Chlorothalonil		
		0.2 x 2					
ES	1.5 x 4	0.3 x 2, 0.2 x 2		3	0.87		P
ES	1.5 x 4	0.3 x 2, 0.2 x 2		3	0.39		P
ES	1.0 x 3	0.17, 0.1 x 2		3	0.13		P
ES	1.5 x 3	0.28, 0.15 x 2		3	0.31		P
ES	1.5 x 4	0.17		3	0.57		P
ES	1.5 x 4	0.17		3	0.60		P
FR	1.5 x 3	0.15 x 3		3	0.047	Indoor	P

わが国の GAP の休薬期間に整合する試験を抽出した。なお、3 日以降に採取した試料のほうが高濃度を示す場合はその濃度を示した。Proportionality concept を適用できる GAP の 0.3-4 倍の条件に合うものだけを抽出した。Proportionality concept を活用した場合の残留濃度は以下の通り。

0.01, 0.02, 0.05, 0.07, 0.09, 0.11, 0.12, 0.19, 0.20, 0.25 mg/kg.  
OECD Calculator によれば MRL = 0.5 mg/kg.

Crop: Tomato							
実施国	Application (葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Chlorothalonil		
GAP		0.055 x 4		PHI 1 日	-	-	-
GAP ミニト マト		0.04 x 2		PHI 1 日	-		
FR	1.0 x 2	0.17 x 2	BBCH 87	1	1.8	Cherry T	X
FR	1.0 x 2	0.17 x 2	BBCH 87	1	4.0	Cherry T	X
ES	1.0 x 2	0.13 x 2	BBCH 85	1	1.6	Cherry T	P
UK	1.0 x 2	0.17 x 2	BBCH 74	1	1.5	Cherry T	X

2015 年に評価された作残試験で、Proportionality concept を活用できるものは 1 例のみであった。2010 年に評価された作残試験のうち、最終使用 1 日後に試料を採取して分析した試験はなかった。MRL 設定には不十分である。

Crop: Beans, dry							
実施国	Application (葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Chlorothalonil		
GAP (小豆)		0.075 x 3		PHI 14 日	-	-	-
ES	1.5 x 3	0.2		14	0.29		P
ES	1.5 x 3	0.2		15	0.11		P
ES	1.5 x 3	0.2		15	0.11		P
ES	1.5 x 3	0.3		14	0.31		P
ES	1.5 x 3	0.3		14	0.39		P
ES	1.5 x 3	0.3		14	0.17		P
ES	1.5 x 3	0.3		14	0.44		P

わが国の GAP の休薬期間に整合して試料採取が行われた試験のうち、使用濃度がより高く、Proportionality concept を活用できる濃度で試験したものを抽出した。Proportionality concept を活用すると、残留濃度は以下の通り。

0.04, 0.04, 0.04, 0.08, 0.10, 0.11, 0.11 mg/kg.  
OECD Calculator を用いると MRL = 0.3 mg/kg.

Crop: Carrot							
	Application (葉面散布)				Residue (mg/kg)		GAP と整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Chlorothalonil		
GAP		0.07 x 5		PHI 7 日	-	-	-
DE	1.5 x 4	0.25 x 5		7	0.03		P
DE	1.5 x 4	0.25 x 5		7	0.02		P

評価に使える作残試験は 2 例しかないため、MRL 設定には不十分である。

Crop: Potato							
	Application (葉面散布)				Residue (mg/kg)		GAP と整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Chlorothalonil		
GAP		0.083 x 5		PHI 7 日	-	-	-
DE	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
DE	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
DE	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
UK	1.5 x 8	0.3		7	0.01		P
UK	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
DE	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
DE	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
ES	1.5 x 8	0.33		6	<0.01		P
ES	1.5 x 8	0.33		7	<0.01		P
ES	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P
ES	1.5 x 8	0.3		7	<0.01		P

使用濃度がわが国の GAP に規定するものより 3 倍以上高い試験において、残留濃度は一例を除いて<0.01 mg/kg であった。一例で 0.01 mg/kg であったが、GAP の濃度に換算すると<0.01 mg/kg となる。したがって、

MRL = 0.01 mg/kg.

#### D) Captan

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

Captan

Crop: Pear (whole fruit)							
	Application (葉面散布)				Residue (mg/kg)		GAP と整合？
実施国	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Captan		
GAP		0.133 x 9		PHI 3 日	-	-	-
DE	1.5	0.5		3	1.4		P
DE	1.5	0.5		3	1.8		P
JP	6.7 x 5	0.13		3	0.68		○
JP	6.7 x 7	0.13		3	1.0		○
JP	6.7 x 9	0.13		3	1.3		○
JP	6.7 x 5	0.13		3	6.8		○
JP	6.7 x 7	0.13		3	5.2		○

Crop: Pear (whole fruit)							
実施国	Application (葉面散布)			Residue (mg/kg)			GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Captan		
JP	6.7 x 9	0.13		3	6.2		○
US	6.7 x 2	0.12		3	0.6		○
US	6.7 x 2	0.12		3	0.6		○

わが国の GAP における使用濃度と同じ条件の作残試験は、オーストラリア、イタリアで実施されているが、休薬期間 3 日で試料を採取し分析してはいない。上記の作残試験の残留濃度を OECD Calculator に導入すると、

MRL = 15 mg/kg.

Crop: Grape (whole commodity)							
実施国	Application (葉面散布)			Residue (mg/kg)			GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Captan		
GAP		0.1 x 3		PHI 30 日	-	-	-
FR	1.8 x 14			33	1.23		X
FR	3.5 x 11			33	3.25		X
DE		0.07 x 6		28	0.31		P
DE	1.6 x 7	0.33		28	1.8		P
DE	1.3 x 8	0.33		28	0.74		P
DE	1.4 x 6	0.35		28	4.1		P
DE		0.09 x 10		35	4.7		○
DE	1.8 x 4 2.2 x 6	0.09		28	3.7		○
DE	1.8 x 8	0.09		28	3.3		○
DE		0.13		28	0.61		P
JP	3 x 3	0.1		27	0.65		○
JP	3 x 2	0.1	Indoor	30	2.4 c0.04		-
JP	3 x 3	0.1	Indoor	30	6.3		○
JP	3 x 5	0.1	Indoor	30	7.7		-
JP	3 x 2	0.1		30	2.9 c0.04		-
JP	3 x 3	0.1		30	7.1		○
JP	3 x 5	0.1		30	9.7		-
JP	3 x 2	0.1	Indoor	30	1.8		-
JP	3 x 3	0.1	Indoor	30	1.9		○
JP	3 x 5	0.1	Indoor	30	2.1		-
JP	3 x 2	0.1	Indoor	30	0.64 c0.13		-
JP	3 x 3	0.1	Indoor	30	0.79		○
JP	3 x 5	0.1	Indoor	30	1.1		-

上記のうち、わが国の GAP に厳密に整合するのは 5 例である。それによると散布回数を増やすことによって、残留濃度が上昇する傾向がみられる。ドイツにおける 3 例は、散布濃度はわが国の GAP に整合しているが、散布回数が多い。しかし、その残留濃度は日本の 5 例における残留濃度の範囲内にあるため、それを加えて MRL を OECD Calculator によって推定すると、

MRL = 15 mg/kg.

Crop: Strawberry (whole commodity)							
実施国	Application (葉面散布)			Residue (mg/kg)			GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Captan		

GAP		0.1 x 5		PHI 14 日	-	-	-
BE	1.2 x2	0.12	Indoor	14	0.18		○
BE	1.2 x2	0.12	Indoor	14	0.13		○
DE	0.75 x 1	0.13		14	0.14		P
DE	0.75 x 1	0.13		14	0.05		P
NL	1.2 x2	0.12	Indoor	14	0.25		○
NL	1.2 x2	0.12	Indoor	14	0.07		○
ES		0.15		12	<0.01		P

上記以外にイスラエルの作残試験が報告されている。散布濃度はわが国の散布濃度の約倍であるが、17 日後の残留値は 1.3-3.0 mg/kg と他国の試験に比べて著しく高い。しかし、コントロールサンプルが汚染されているという報告もあり、JMPR でも MRL 設定に活用してはいない。

上記は散布回数がわが国の散布回数より少ないが、イスラエル以外の国で実施された減衰試験では 14 日後には散布直後の 25%程度には減少していることから、MRL 設定に活用することとする。25%ルールから逸脱する使用濃度もあることから、Proportionality concept を活用すると残留濃度は以下の通り。

<0.01, 0.04, 0.06, 0.11, 0.11, 0.15, 0.20 mg/kg.

OECD Calculator を活用すると、

MRL = 0.4 mg/kg.

Crop: Melon (whole fruit)							
実施国	Application (葉面散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Captan		
GAP		0.04 x 5		PHI 14 日	-	-	-
JP	4.0 x 5	0.2	Indoor	14	<0.005		X
JP	4.0 x 7	0.2	Indoor	14	<0.005		-
JP	4.0 x 5	0.2	Indoor	14	<0.005		X
JP	4.0 x 7	0.2	Indoor	14	<0.005		-
JP	4.0 x 5	0.2	Indoor	14	<0.005		X
JP	4.0 x 7	0.2	Indoor	14	<0.005		-
JP	4.0 x 5	0.2	Indoor	14	<0.005		X
JP	4.0 x 7	0.2	Indoor	14	<0.005		-
JP	4.0 x 5	0.25	Indoor	14	4.6		X
JP	4.0 x 5	0.25	Indoor	14	4.0		-
JP	4.0 x 5	0.25	Indoor	14	3.6		-
JP	4.0 x 5	0.25	Indoor	14	4.1		X

上記の作残試験においては、わが国の GAP が変更になったのか、GAP より 4 倍以上高い散布液濃度となっている。0.2 kg ai/hL の場合には、7 回使用した試験を含むすべての試験で残留濃度が LOQ 未満となっているが、0.25 kg ai/hL の場合には 3.6-4.6 mg/kg と高い値となっており、整合性が取れない。したがって、すべてが日本で実施した作残試験であっても、MRL 設定に活用するのは不適切である。

#### E) Fenitrothion (MEP)

ヨーロッパではもはや登録されていない古い有機リン系殺虫剤である Fenitrothion のデータには日本で実施した作残試験が多い。しかし、古いデータは 1970 年代のものであり、その時代から現在までに GAP が変更になり現在の GAP に整合していないことが多い。



Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:  
Fenitrothion

Crop: Apple (本来 Whole fruit)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Fenitrothion		
GAP		0.05 x 3		PHI 30 日	-	-	-
JP		0.05 x 3	Core を除く	31	0.41		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.10		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.11		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.12		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.02		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	<0.01		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	29	0.10		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.01		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.01		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	31	0.01		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.02		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.08		○
JP		0.05 x 3	Core を除く	30	0.04		○

試験当時からわが国の GAP の変更はないようだ。試料から花柄、花柱痕、芯を除去し、皮はついたまま分析し、果実重に換算していない。しかし、除去した重量は総果実重量の 10%未満であり、誤差の範囲内である。また実際に摂食する部位は分析されている。そこで、上記の残留濃度を OECD Calculator に導入したところ

MRL = 0.6 mg/kg.

Crop: Immature soya bean (seeds in pods)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Fenitrothion		
GAP (枝豆または未成熟豆類)		0.05 x 4		PHI 21 日	-	-	-
JP		0.05 x 4		21	0.12		○
JP		0.05 x 4		21	0.18		○

日本で実施された作残試験しか提出されていないが、1971 年に実施された試験の条件を見ると、当時の GAP は現在のものと異なっていたようだ。1990 年に実施された試験は現在の GAP に整合しているが、2 例しかないため、MRL 設定には不十分である。

Crop: Soya bean, dry							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Fenitr<0.01othion		
GAP	(0.5-1.5) a/	0.05 x 4		PHI 21 日	-	-	-
(空中散布)	0.75 x 4			PHI 21 日	-	-	-
JP	1.2 x 4	Na <sup>b/</sup>		18	0.004		○
JP	1.2 x 4	Na <sup>b/</sup>		20	0.004		○
JP	1.25 x 4	0.05		21	<0.01		○

Crop: Soya bean, dry							
実施国	Application (散布)			Residue (mg/kg)			GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Fenitr<0.01othion		
JP	1.25 x 4	0.05		21	<0.01		○
BR	0.28 x 2	0.14		21	<0.1		P
BR	0.56 x 2	0.28		21	<0.1		X

a/ 散布液量からの計算値

b/ 1981年の試験であり、散布液濃度の情報は無い。しかし、1980年および1990年の試験では、同一または同様の散布量の場合の散布濃度が0.05 kg ai/hLであることから、わが国のGAPに整合していると考えられる。

上記がわが国の現行のGAPに整合する試験である（上記枝豆参照）。日本の作残試験では4例しかないが、その他の2例でDALA 11日、13日の試料を分析した結果は<0.004および0.004 mg/kgであった。しかしながら、無人ヘリで散布した場合の38日後の試料中の残留濃度は0.013および0.026 mg/kgとなった。またブラジルの試験では、2回しか使用しておらず、LOQも高い。従って、MRL設定にはデータが不十分である。

Crop: Rice (husked rice)							
実施国	Application			Residue (mg/kg)			GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS	DALA	Fenitrothion		
GAP <sup>a/</sup>		0.0625 x 2		PHI 21 日	-	-	-
(空中散布)	0.5 x 2						
JP	0.50 x 4 <sup>b/</sup>	0.05		21	0.04		X
JP	0.75? x 4 <sup>b/</sup>	0.05		21	0.03		X
JP	0.62? x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.02		X
JP	0.94 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		20	0.05		X
JP	0.62 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	<0.01		X
JP	0.94 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.12		X
JP	0.62 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.07		X
JP	0.62 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.01		X
JP	0.62, 0.82 x 2, 0.94	0.062		21	0.09		X
JP	0.94 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.10		X
JP	0.62 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.06		X
JP	0.94 x 4 <sup>b/</sup>	0.062		21	0.01		X
JP	0.53, 0.47, 0.46, 0.48	0.062		21	<0.01		X
JP	0.50 x 4	6.2		21	0.08		X
JP	0.50 x 4	6.2		21	<0.01		X
JP	0.50 x 4	6.2		21	<0.01		X

a/ 散布以外に、種子浸漬、種子塗抹、育苗箱処理（各1回まで）の使用方法が登録されている。

b/ 種子浸漬1回を含んでいない。

現在のGAPに整合する散布液濃度を使用しているが、当該製剤の使用回数よりは多い回数使用している。しかし、総使用回数以内であるため、作残試験における残留濃度をOECD Calculatorに導入すると

$$\text{MRL} = 0.2 \text{ mg/kg.}$$

#### F) Acephate

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

Acephate

Crop: Cabbage (head)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Acephate		
GAP		0.05 x 2		PHI 30 日	-	-	-
JP	3.0 x 3			30	0.17		X
JP	3.0 x 3			30	0.32		X
US	1.1 x 4			28 35	1.0 (c0.04) 0.72		X
US	1.1 x 4			27 34	0.06 0.02		X
US	1.1 x 5			28 35	0.11 0.10		X
US	1.1 x 9			28 35	1.2 0.52		X
US	1.1 x 9			28 35	1.3 0.71		X
US	1.1 x 4			28 35	0.06 0.02		X

US の試験については、散布液濃度の情報は不明である。JP、US の試験においては使用回数が GAP より多いが、使用回数の影響を評価できないので、MRL を推定することは不適切である。

Crop: Common bean (beans and pods)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Acephate		
GAP (いんげんまめ)		0.05 x 3		PHI 14 日	-	-	-
US	1.1 x 3	0.4 x 3		14	<0.02		X
US	2.2 x 3	0.8 x 3		14	0.69		X
US	1.1 x 2			14	0.355		X
US	1.1 x 8			14	0.12		X

提出されている作残試験のほとんどが空中散布であったため、ここには含んでいない。上記においても散布濃度がわが国の GAP に比べ、4 倍以上高く、Proportionality concept を適用できない。したがって、MRL の推定は不適切である。

Crop: Beans, dry							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Acephate		
GAP (いんげんまめ)		0.05 x 3		PHI 14 日	-	-	-
US	1.1 x 3	0.39 x 3		14	0.125		X
US	1.1 x 7			15	0.04		X

試料の採取時期が、わが国の休薬期間より遅いものが多く活用できない。休薬期間が合うものは 2 例しかないが、これらについても使用濃度がわが国の GAP の濃度と 4 倍以上異なり、Proportionality concept を活用できない。従って、MRL を推定するのは不適切である。

### G) Glufosinate

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

Sum of glufosinate, 3-[hydroxy(methyl)phosphinoyl]propionic acid (MPP) and N-acetylglufosinate (NAG), calculated as glufosinate (free acid)

Crop: Orange (whole fruit)								
	Application (散布)				Residue (mg/kg)			GAP と 整合?
実施国	kg ai/ha	L/ha	GS	DALA	Glufosinate	MPP	Total	
GAP 柑橘類	1.85 x 3		-	PHI 21 日	-	-	-	-
BR	0.40	300	80	40	<0.03	<0.04	<0.04	X
BR	0.40	300	79	20	0.21	0.10	0.31	X
ES	1.12 + 0.75	300 x 2	81	14	<0.05	<0.05	<0.05	X
ES	1.12 + 0.75	300 x 2	85	14	<0.05	<0.05	<0.05	X
IT	1.12 + 0.75	400 x 2	83	14	<0.05	<0.05	<0.05	X
IT	1.12 + 0.75	400 x 2	83	14	<0.05	<0.05	<0.05	X
IT	1.12 + 0.75	300 x 2	85	14	0.05	<0.05	0.05	X

これらの作残試験ではわが国の GAP に規定された 3 回ではなく、1 回または 2 回しか散布されていない。さらに使用量もより低く、残留濃度は LOQ 未満である。この場合、Proportionality concept を活用して、より高い濃度に換算することは不適切である。したがって、これらの作残試験を用いて MRL を推定するのは不適切である。

Crop: Potato								
	Application (散布)				Residue (mg/kg)			GAP と 整合?
実施国	kg ai/ha	L/ha	GS	DALA	Glufosinate	MPP	Total	
GAP	1.0 x 2			PHI 21 日	-	-	-	
FR	0.38 x 2	300	91	21	0.16	<0.05	0.16	P
FR	0.38 x 2	300	91	21	0.11	<0.05	0.11	P
South Europe	0.38 x 2	300	91	21	0.07	<0.05	0.07	P
FR	0.38 x 2	300	48 tb	21	0.14	<0.01	0.14	P
IT	0.38 x 2	300	93	21	<0.01	<0.01	<0.01	P
PT	0.38 x 2	300	89	21	0.22	<0.01	0.22	P

多くの作残試験が提出されているが、大多数で 1 回しか使用されていない。2 回使用した場合に、わが国の GAP と同じ休薬期間で試料を採取しているのは上記の作残試験であるが、使用量は少ない。そこで、残留濃度が < LOQ である一例を除いて Proportionality concept を活用すると、残留濃度は以下の通りとなる。

0.18, 0.29, 0.37, 0.42, 0.58 mg/kg. 5 例しかないが、Desiccation use であることを考慮に入れると、

$$\text{MRL} = 1.5 \text{ mg/kg}$$

### H) Pendimethalin

Residue definition for compliance with MRLs for plant commodities:

Pendimethalin

Crop: Onion (bulb)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP	1.2 x 1		2 葉期	-	直播き	-	-
	1.5 x 1		-	PHI 60 日	移植		-不適
DE	1.6	0.8	BBCH 13	90	<0.01		○
NL	1.6	0.8	BBCH 13	90	<0.01		○
FR	1.6	0.8	BBCH 13	79	<0.01		○
IT	1.6	0.8	BBCH 13	90	<0.01		○
GR	1.6	0.8	BBCH 13	90	<0.01		○
ES	1.6	0.8	BBCH 13	91	<0.01		○
DK	2.0	0.5	Post-emergence	60	<0.05		P
DK	2.0 X 2	0.5 X2	Pre- & post-emergence	129	<0.05		X
DE	2.0	0.5	Pre-emergence	107	<0.05		P
DE	1.0 1.3	0.17 0.22	Pre- & post-emergence	113	<0.05		X
DE	0.99	0.1	Post-emergence	122	<0.05		○
US	1.7 X 2	0.91 X 2	BBCH 13	70	<0.05		X 過剰
	3.4 X 2	1.8 X 2	BBCH 13	70	<0.05		- 過剰
US	3.4 X 2	1.8 X 2	BBCH 15-16	58	<0.05		X 過剰
US	2.2 X 2	0.56 X 2	BBCH 16-17	45	<0.05		X
	4.5 X 2	1.1 X 2	BBCH 16-17	45	<0.05		X 過剰
US	2.2 X 2	0.56 X 2	BBCH 16-17	45	<0.05		X
	4.5 X 2	1.1 X 2	BBCH 16-17	45	<0.05		X 過剰
US	4.5 X 2	1.1 X 2	不明	45	<0.05		X 過剰
US	4.5 X 2	1.1 X 2	BBCH 16-17	45	<0.05		X 過剰

日本の GAP に整合する作残試験は 7 例しかないが、約 3 倍量を 2 回散布しても、より遅い BBCH 16-17 に使用しても、残留濃度が <LOQ である。より新しい 2011 年実施の試験で用いた分析法の LOQ が 0.01 mg/kg であることから、以下の MRL が適切。

MRL=0.01 mg/kg.

Crop: Green onion (whole plant without root)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP	0.9 x 1		定植 - 10 日	-	-	-	-
US	1.1	0.46	Post-emergence	28	<0.05		○
	2.3	0.91	Post-emergence	28	<0.05		X
US	1.1	0.22	Post-emergence	29	<0.05		○

Crop: Green onion (whole plant without root)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
	2.3	0.45	Post-emergence	29	<0.05		X
US	1.1	0.34	Post-emergence	30	<0.05		○
US	1.1	0.38	Post-emergence	29	<0.05		○
US	1.1	0.19	Post-emergence	33	<0.05		○
US	1.1 X 2	0.61 X 2	Pre- & Post-emergence	29	0.12		X
US	1.1	0.38	Post-emergence	30	<0.05		○
US	1.1 X 2	0.4 X 2	Pre- & Post-emergence	30	0.095		X
US	1.1 X 2	0.4 X 2	Pre- & Post-emergence	30	0.095		X

日本の GAP に整合する試験は 6 例しかないが、2 倍量の 1 回使用によっても残留濃度は <LOQ であった。ただし、2 回散布すると残留濃度は LOQ より高かった。したがって  
MRL= 0.05 mg/kg.

Crop: Leek (whole plant without root)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP にら	0.9 x 1		定植 - 10 日	—		-	-
	0.9 x 1		—	PHI 30 日	畝間処理	-	-
FR	2.6	0.65	1 d after planting	70	<0.05		P
	1.3	0.33	1 d after planting	70	<0.05		P
	2.6	0.65	1 d after planting	70	<0.05		P
FR	1.9	0.82	BBCH 13	57	<0.01		P
GR	1.7	0.82	BBCH 13	44	<0.01		P
DE	1.18		BBCH 14-15	63	<0.01		P
NL	1.18		BBCH 13-14	69	<0.01		P
PT	1.38		BBCH 13-15	70	<0.01		P
FR	1.18		BBCH 13-15	82	<0.01		P
FR	1.3		BBCH 15	105	0.082		P
IT	1.3		BBCH 13	146	0.23		P
FR	1.9		BBCH 13	57	<0.01		P
GR	1.65		BBCH 13	45	<0.01		P
DE	1.6		BBCH 13-14	84	<0.02		P
DE	1.6		BBCH 13	76	<0.02		P
DE	1.6		BBCH 13-	99	<0.02		P

Crop: Leek (whole plant without root)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
			14				
DE	1.6		BBCH 13-14	97	<0.02		P
DE	1.6		8 d after transplant	83	<0.02		P
DE	1.6		11 d after transplant	87	<0.02		X
DE	1		14 d after transplant	118	<0.02		X
FR	1.32		1 d after transplant	70	<0.05		P
	2.64		1 d after transplant	70	<0.05		X
	2.64		1 d after transplant	70	<0.05		X

使用時期に適合する試験は多くあるが、使用量が適合するものはない。使用量が、GAP の 0.9 kg ai/ha に比べて高い 1.2 – 2.6 kg ai/ha であっても、残留濃度は < LOQ であるため、MRL を LOQ に設定するのが適切である。新しい作残試験 (2012–2019 年実施) で使用した分析法の LOQ は 0.01 mg/kg であることから、MRL は以下が適切。

$$\text{MRL} = 0.01 \text{ mg/kg}$$

Crop: Leaf lettuce (leaf)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP	1.2 x 1		定植前 (定植は 4,5 葉期)		-	-	-
US	1.1	0.38	BBCH 13-15	19	<0.05		○
US	1.2	0.36	生育期	20	0.30		○
US	1.1	0.36	生育期	21	0.06		○
US	1.1	0.36	生育期	19	0.09		○
US	1.0	0.36	生育期	18	0.06		○
US	1.1	0.36	生育期	20	0.14		○
US	1.1	0.36	生育期	21	2.2		○
US	1.1	0.36	生育期	21	0.06		○
US	1.2	0.36	生育期	20	<0.05		○

日本の GAP に適合する試験は 9 例ある。OECD Calculator を用いると  
MRL = 4 mg/kg.

Crop: Soya bean							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP	0.4 x 1		出芽前	—	-	-	-
US	2.24		2 d after transplanting	136	<0.05		X
US	2.24		2 d after	110	<0.05		X

Crop: Soya bean							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
			transplanting				
ES	2		2 d before emergence	162	<0.05		X
IT	2		2-3 d before emergence	162	<0.05		X
FR	0.625		Preplant	137	<0.05		P
FR	0.625		Preplant	182	<0.05		P
ES	1.32		Pre-emergence	155	<0.05		P
	1.65 x 2		Pre-emergence	155	<0.05		-
	1.98		Pre-emergence	155	<0.05		-
IT	1.0		Pre-emergence	148	<0.05		P
IT	1.0		Pre-emergence	148	<0.05		P

日本の GAP と使用のタイミングが合う試験は多くあるが、使用量が整合する試験はない。しかし、日本の GAP である 0.4 kg ai/ha に比べてより高い 0.625–2.24 kg ai/ha の使用であっても、1.65 kg ai/ha を 2 回使用しても、残留濃度が<0.05 mg/kg である。

MRL = 0.05 mg/kg.

Crop: Carrot (root)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP	1.2 x 1		出芽前	—	-	-	-
DE	1.6	0.8	BBCH 13	41	0.023		X
FR	1.6	0.8	BBCH 13	41	0.38		X
UK	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.073		X
NL	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.019		X
FR	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.073		X
GR	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.058		X
IT	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.046		X
ES	1.6	0.8	BBCH 13	41	0.27		X
FR	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.067		X
GR	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.026		X
IT	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.13		X
ES	1.6	0.8	BBCH 13	41	0.051		X
DE	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.084		X
NL	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.031		X
UK	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.16		X
DE	1.6	0.8	BBCH 13	42	0.038		X
US	1.1 x 2	0.39 x 2	Pre-emergence	59	<0.1		X
US	1.1 x 2	0.59 x 2	Pre-emergence	61	<0.1		X
US	1.1 x 2	0.59 x 2	Pre-emergence	46	<0.1		X
US	1.1 x 2	0.47 x 2	Pre-emergence	61	<0.1		X
US	1.1 x 2	0.39 x 2	Pre-emergence	61	<0.1		X
US	1.1 x 2	0.59 x 2	Pre-emergence	51	<0.1		X
US	1.1 x 2	0.39 x 2	Pre-emergence	60	0.1		X
US	1.3 + 1.4	0.53, 0.4	Pre- & post-	59	<0.05		X



Crop: Carrot (root)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
US	1.1 x 2	0.34 x 2	emergence Pre- & post-emergence	61	<0.05		X

欧州の作残試験では、日本の GAP と同様 1 回の散布であるが、散布時期が日本の GAP より遅く、LOQ を超える残留濃度が観察されている。出芽前の散布ではどの程度残留濃度が低くなるのかを知ることは不可能。一方、米国の作残試験では、散布時期も使用量も整合しているが、使用回数が 2 回となっており、多くの試験では LOQ が 0.1 mg/kg と高いものの 0.1 (一例) または <0.1 mg/kg となっている。より新しい試験では LOQ が 0.05 mg/kg であるので、これらの情報から出芽前の 1 回の使用に起因する MRL は以下が適当。

MRL = 0.05 mg/kg

Crop: Asparagus (Spear)							
実施国	Application			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP	1.2 x 1		萌芽前	—	-	-	-
ES	2.0	0.66	Preemergence	11	0.05		P
GR	2.0	0.66	Preemergence	11	0.06		P
ES	2.2	0.7	Preemergence	14	<0.05		P
IT	1.9	0.7	Preemergence	14	<0.05		P
US	4.4		Preemergence	14	0.058		P
US	4.9		Preemergence	14	0.05		P
US	4.3		Preemergence	14	<0.05		P
US	4.5		Preemergence	14	<0.05		P

これらの作残試験は、わが国の GAP と使用時期が整合している。しかし、使用量がより高いため、Proportinality concept を活用して換算すると、残留濃度は以下の通りとなる。

0.012, <0.013, <0.014, 0.016, <0.027, 0.03, <0.032, 0.036 mg/kg.

MRL = 0.07 mg/kg

Crop: Rice (grain)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と整合?
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
GAP (陸稲)	1.2 x 1		出芽前	—	-	-	-
IT 水稲	1.18		BBCH 13	108	<0.01		X
ES 水稲	1.18		BBCH 13	118	<0.01		X
IT	1.18		BBCH 13	115	<0.01		X
ES	1.13		BBCH 13	115	<0.01		X
ES	2.24		BBCH 00	158	<0.05		P
ES	1.9		BBCH 00	158	<0.05		P
HU	1.32		Pre-emergence	167	<0.005		○
	2.31		Pre-emergence	167	<0.005		-
US	2.24		BBCH 11-12	110	<0.01		X

Crop: Rice (grain)							
実施国	Application (散布)			DALA	Residue (mg/kg)		GAP と 整 合？
	kg ai/ha	kg ai/hL	GS		Pendimethalin		
	4.48		BBCH 11-12	110	<0.01		X
US	2.24		BBCH 11-12	122	<0.01		X
	4.6		BBCH 11-12	122	<0.01		X
BR	1.82		Pre-emergence	118	<0.05		P
BR	1.82		Pre-emergence	125	<0.05		P

IT、ES の作残試験の多くにおいては、わが国の GAP と同じ使用量であるが、ES の 2 例を除いて、使用時期が遅い。残留濃度は<LOQ である。

HU と BR の試験においてはわが国の GAP と使用時期は同じであり、使用量がより高い。残留濃度は<LOQ である。したがって、わが国の GAP に従って使用した場合の MRL は以下が適切である。

MRL = 0.01 mg/kg.

#### (4) 推定できた MRL

8 種類の有効成分、33 種の有効成分・食品の組み合わせの中で、以下の 7 種の有効成分について日本の GAP に基づく 19 の MRL を推定できた。

なお、日本の GAP に基づいているため、JMPR が同一作残試験に基づいて推定した MRL と同じ数値であるとは限らない。また、JMPR の MRL が GAP に基づいていたとしても、その後わが国の GAP が変更されたりする場合には、MRL が異なる場合がある。さらに、OECD Calculator や Proportionality concept の導入前に評価された残留試験も多い。

これらは、再評価が必要であることを示している。

場合には、Proportionality concept を使えない、つまり GAP に規定する濃度の 4 倍以上高い濃度で作残試験が行われていることが多く、MRL の推定に使えないことが多かった。低濃度の散布液を大量に散布することは、水資源に負荷がかかるため、諸外国ではより高濃度の散布液を用いて、水使用量を低減することが多い。また、実際に低濃度で、大量に散布しても、諸外国のより高濃度で、より少量の散布の場合と総使用量はあまり差が無かったりするため、今後はラベルには単位面積当たりの使用量を書くように変更するのが良いのではないかと考える。

または、散布量も義務とすることにより、正式に、使用量を比較することができるようになる。そうするとさらにいくつかの基準値が設定できるようになる。

表 4. 推定できた MRL

有効成分	食品	MRL mg/kg
Glyphosate	だいず	40
Bentazone	たまねぎ	0.015
Chlorothalonil	メロン	0.5
	完熟豆類 (いんげんまめと ささげ類)	0.3
	ばれいしょ	0.01
Captan	なし	15
	ぶどう	15
	いちご	0.4
Fenitrothion	りんご	0.6
	こめ (玄米)	0.2
Glyfosate	ばれいしょ	1.5
Pendimethalin	たまねぎ	0.01
	ねぎ	0.05
	にら	0.01
	非結球レタス	4
	だいず	0.05
	にんじん	0.05
	アスパラガス	0.07
	こめ (玄米)	0.01

わが国の GAP が希釈倍率を規定している

#### (5) 提言

- 使用基準の記述が煩雑であり、植物防疫の観点からラベルが作成されている。使用者のためにも、MRL 策定のためにも改善が必要
  - 個別の病害に対する使用基準ではなく、使用方法や使用料・濃度について病害をまとめて書くべき。行も少なくなり、他の記述が可能となる
  - 特に古い有効成分の場合、製造者・販売者が異なると、同じ剤型・同じ濃度の製剤でも、使用料や回数が異なっていることがあり、Critical GAP を決定するのが困難であった。これは使用者にとっても使用基準通りに使うことを困難にする。業

界との連携で、同一剤型・濃度であれば、同じ使用基準とするようにするべきでは？

- 当該剤の使用回数と当該有効成分を含む剤の総使用回数についての記載が、剤や作物によって不整合である。これも古い有効成分の場合に顕著であり、新しい有効成分の場合にはあまり問題はない。
- 新しい剤や新しいラベルでは単位面積当たりの使用量が書かれているが、希釈して散布する古い剤の場合、希釈倍率と水量が書かれている。前者は義務であり、後者は慣行であるとされているが、それを期する公文書はない。それを公的に規定すべき。しかし、航空散布の使用基準を見ると、海外メーカーが濃度と水量をかけて単位面積当たりの使用量を算出したくなるのは当然である。
- 「野菜」「果樹」「麦類」など作物群に対して登録があり、これらに属する個別の作物に対しても登録がある場合、「野菜」「果樹」などから、それらが削除されていない場合や、大分類と同じ使用方法であるのに、別に個別に記載している場合などがあり、整理が必要である。これも古い有効成分の場合によく見られた。
- 欧米のラベルには記述されているが日本のラベルにはない事項がある。
  - 複数回使用できる剤の使用間隔：慣行として 7 日とのことだが、これも公文書にはないとのこと。
- 2023 年末には、OECD の Residue

definition に関するガイダンス文書が完成し、2024 年早々には OECD 文書となることが予想されることから、厚生労働省においても、今後はそれに則った Residue definition の策定が必要となる。そのためには、植物・動物代謝試験や土壌中の動態、転作への影響等を評価する必要が出てくる。また、食品安全委員会による世界非標準の（というより、世界と正反対の）暴露評価の対象物質の記述は無視すべきである。

## 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 4 週間に 1 回。一回当たり 1.5 時間から 2 時間) に参加

### Ⅲ. 研究成果の刊行に関する一覧表

雑 誌

発表者氏名	論文タイトル名	発表誌名	巻号	ページ	出版年
渡邊敬浩, 永山敏廣, 中村歩, 渡邊文子, 河 野洋一, 伊佐川聡, 加 藤拓, 荒川史博, 松田 りえ子, 畝山智香子	玄米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	45	171-180	2022

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4年度厚生労働行政推進調査事業費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 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

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 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 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4年度厚生労働行政推進調査事業費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

1. 研究事業名 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

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。

機関名 日本ハム株式会社 中央研究所  
所属研究機関長 職名  
氏名 所長 岩間 清

次の職員の令和4年度厚生労働行政推進調査事業費の調査研究における、倫理審査状況及び利益相反等の管理については以下のとおりです。

- 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
- 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) ・該当する口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4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・准教授  
(氏名・フリガナ) 加藤 拓・カトウ タク

## 4. 倫理審査の状況

	該当性の有無		左記で該当がある場合のみ記入 (※1)		
	有	無	審査済み	審査した機関	未審査 (※2)
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 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。