

令和2年度-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  
総合研究報告書

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

研究協力者	永山敏廣	明治薬科大学薬学部
研究協力者	佐藤安志	国立研究開発法人 農研機構 植物防疫研究部門
研究協力者	松田りえ子	国立医薬品食品衛生研究所安全情報部
研究協力者	築野卓夫	築野食品工業株式会社
研究協力者	山中 崇	築野食品工業株式会社
研究協力者	小石翔太	築野食品工業株式会社
研究協力者	中村 歩	一般財団法人 日本食品分析センター
研究協力者	渡邊文子	一般財団法人 日本食品分析センター
研究協力者	古田早紀	一般財団法人 日本食品分析センター
研究協力者	河野洋一	一般財団法人 日本食品分析センター
研究協力者	伊佐川聡	一般財団法人 日本食品分析センター

## 研究概要

農産品等の輸出においては、適正な農薬使用の結果として含まれる可能性のある残留物の濃度が、輸出先国が設定する最大残留基準値(MRL)またはインポートトレランス(IT)申請に応じて設定される MRL に適合していなければならない。検査対象の農産品等と残留物の組合せに MRL が設定されていない場合、あるいは設定値がわが国の値に比べて著しく低い場合には支障が生じる。この支障を回避するためには、輸出先国の要件を満たす科学的データの提出を伴う IT 申請により MRL 設定されることが必須である。現在、政府は国内農産品等の輸出拡大を施策としている。この施策に沿って農産品等の輸出を継続して拡大していくためには、国際統合した考え方や方法に基づき、国際標準となる MRL 設定や IT 申請、それに伴う分析法整備等に取り組まなければならない。令和元年には、関係閣僚会議が「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)」を策定し、厚生労働省の積極的な関与を求めている。

本研究では、厚生労働省が国際的に統合する方法で MRL を設定するまたは輸出先国に IT 申請する際に必須であるが、わが国ではこれまでに要求等されていなかった事項の検討を通じて、輸出促進に貢献することを目的とした。具体的には、(1)使用基準に従った農薬投与の結果としての残留物を含む試料(インカード試料)の作製、(2)わが国においては重要であるが世界的には主要でないためデータのなかった食品の加工係数の算出、(3)効率的なリスク管理の観点からも世界で広く活用されている QuEChERS 法の妥当性確認、(4)MRL 設定及び暴露評価に最も重要な残留物の定義に関する国際的な議論への貢献、及びわが国で要求される作物残留試験のデータ数の少なさを補い IT 申請等に活用可能なデータ(グローバルデータセット)の解析に、令和2年度から令和4年度の3年間を通じて取り組んだ。以下、研究課題1～研究課題4として、要約を示す。

### 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、加工試験や分析法の妥当性確認において利用可能な農薬を投与した結果としての残留物を含む試料(インカード試料)の作製について検討し、作製したインカード試料における残留物を評価した。令和2年度から令和4年度の3年間で、エトフェンプロックス、ジノテフラン、スルホキサフロル、ブプロフェジン、トリシクラゾール及びメプロニルを投与して稲を栽培し、玄米インカード試料を作製した。また、令和3年度から令和4年度の2年間でトルフェンピラド、ジノテフラン、チアクロプリド及びピフルブミド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。いずれのインカード試料の作製においても、慣行農

業に従い、かつ残留物濃度が最大となるように使用基準内で農薬を投与し、また OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509 への準拠を考慮した。

稲とチャノキ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、各農薬の有効成分に定められた使用後の収穫前期日並びに使用間隔が最小となるように、農薬を散布し、収穫後に試料となる玄米あるいは荒茶を調製した。その結果、まず、農薬処理区と無処理区との間で、作物の生育量に有意差がないことが確認された。次に、玄米と荒茶に含まれる各農薬残留物を公示試験法により分析した結果、信頼性の高い分析値を得ることが可能な十分な濃度で、エトフェンプロックス、ジノテフラン、スルホキサフロル、ブプロフェジン、トリシクラゾール及びメプロニル残留物を含む玄米インカード試料、またトルフェンピラド、ジノテフラン、チアクロプリド及びピフルブミドを含む茶インカード試料が作製されたことが示された。

## 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

国際統合した食品安全行政の下でこそ、農産品等の輸出を促進することが可能である。農薬残留物の規制に関する国際統合としては、輸出先国に設定されている 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(IT 申請)することが具体的な方策となる。IT 申請時には、規制目的で使用可能な、農産品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、農産品等輸出促進の障壁となり、また国内における検査効率向上の妨げとなる可能性があり、解決すべき課題である。

本研究では、インカード試料を用い、公的に示された従来の分析法と比較しながら、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。令和2年度～令和4年度の3年間に実施した研究において、ジノテフラン、エトフェンプロックス、スルホキサフロル、ブプロフェジン、トリシクラゾール並びにメプロニルの残留物を含む玄米・インカード試料、及びジノテフラン、トルフェンピラド、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した。推定された性能パラメータの値を性能規準と比較した結果、全ての残留物の分析を通じて、QuEChERS 法の妥当性が確認された。しかし一方で、一部の残留物の分析に関しては、従来の分析法を基礎とする基本分析法との間で、得られる分析値に有意差が認められ、明らかな性能差があることが示された。QuEChERS 法は、基本分析法の約 1/2 の

費用と 1/5 の時間で実施可能である。この迅速性と安価さは利点であり、分析目的に合致すれば活用を検討することが可能と考える。また一方では、本研究により示された性能特性を考慮し、日常的な性能評価結果をより注意深く観察することで、必要に応じた QuEChERS 法の改良等につながることも期待される。

### 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

農産品等の輸出推進の観点からも、農薬の MRL 設定は一国の課題ではない。国際整合した考え方と方法によって、多くの国で受け入れられるように、適切な根拠に基づき設定されるべきである。農薬を使用して栽培された作物由来の一次農産品を原料とする農産加工品を対象に、より現実的な暴露量の推定や MRL 設定の必要性を判断するためには、個々の農薬と農産品との組み合わせごとに、残留物等の加工による変化や加工後の濃度を明らかにする必要がある。そのために実施される研究は、加工試験と呼ばれるが、世界規模で輸出入される主要な農産加工品でしか実施されていない。

本研究課題では、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の実施に必要な条件を検討した上で、農薬の有効成分やそれらの代謝物並びに分解物の加工による挙動に関するデータを解析することを目的として、インカード試料を原料として加工試験を行った。加工試験では、農薬有効成分の物理的・化学的特性の 1 つである  $\log Pow$  に着目した。令和 2 年度～令和 4 年度の研究において、玄米を原料としてこめ油及び炊飯米を加工・調理する加工試験を実施した。その結果、農薬残留物の加工工程における挙動が  $\log Pow$  により異なることを明らかにした。具体的には、米の加工試験では玄米を起点としたこめ油の加工工程においては、 $\log Pow$  の高い、すなわち脂溶性の高いエトフェンプロックス等の農薬残留物の濃度が糠ひいてはこめ油においてより高かった(ただし、最終製品に含まれる農薬残留物は限られていた)。一方で、精白米を加工する工程においては、 $\log Pow$  の低い、すなわち水溶性の高いジノテフラン等の農薬残留物の濃度が精白米においてより高かった(ただし、濃縮等は起こらなかった)。精白米から炊飯を行う工程においては  $\log Pow$  に係わらず農薬残留物濃度が減少する傾向が確認された。また、令和 3 年度～令和 4 年度の研究における検討により、標準的な茶の加工試験方法として、家庭における調製を反映した方法を構築した。さらに、構築した方法を採用した加工試験の実施により、信頼できる加工係数の算出に成功した。

### 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申請による MRL 設定が、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～令和 4 年度の 3 年間にわたり、MRL 設定やインポートトレランス申請に最も重要な「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、わが国以外の国で実施された作物残留試験の結果として取得された残留物濃度データが、わが国における MRL の設定に使用可能か検証することを目的に、令和 2 年度並びに令和 3 年度の研究において、検証対象とする農薬有効成分と食品を特定した。令和 4 年度の研究においては、2 年間の研究を通じて特定された食品 41 種(食品群を含む)と有効成分 23 種について、JMPR に提出された作物残留試験における農薬使用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した試験、もしくは Proportionality concept を適用可能な試験が実施されており、データ数が十分であった 19 種の有効成分と食品の組み合わせについて、JMPR による定義に従って MRL を推定した。

## 本研究背景と目的

現在、日本国政府は国内生産された農産品等の輸出促進を施策としている。農産品等の輸出額は令和 3 年に初めて 1 兆円を達成した。また令和 2 年 3 月に閣議決定した食料・農業・農村基本計画等では、令和 7 年には 2 兆円、令和 12 年に 5 兆円とする目標が掲げられている。この輸出目標達成のために、農林水産物及び食品の輸出促進に関する法律が令和 2 年 4 月に施行されてもいる。政府が一体となり取組む農産品等の輸出促進において、輸出先国におけるリスク管理、すなわち、安全性を考慮した食品規格の策定と検査体制の構築に係る国際整合は厚生労働省の課題である。

本研究では、農産品等の輸出を継続的に促進するために必要な残留農薬データ等の補完を目標として、農薬残留物を含む試料(インカード試料)の作製、並びに当該試料を用いた加工試験、及び簡易迅速な分析法の性能評価、さらにグローバルデータセットの活用等を課題とする、4 つの研究に取り組んだ。

本研究総合報告書は、令和 2 年度～令和 4 年度の 3 年間に実施された研究の概要を、研究分担者による報告を元に取りまとめ、課題別に示す。

## 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

より現実的な暴露量の推定や、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;MRL)設定の必要性の判断には、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。そのために加工試験が必要である。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、使用する分析法の性能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。この性能評価の結果として分析法の妥当性が確認される。本来、これらの加工試験や妥当性確認には、農薬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。農薬の新規登録時であれば作物残留試験(作残試験)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、新たな作残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、慣行農業に従い当該作物を栽培する際に登録された使用基準に従って農薬を投与し、収

穫後に試料調製する。3年間で、複数の農薬と稲あるいはチャノキの組み合わせについて、分析法の性能評価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ことを目的とする。

令和2年度の研究においては、エトフェンプロックス並びにジノテフランの残留物を含む稲体を構成する玄米・粃殻・稲わらのインカード試料の作製について検討した。令和3年度の研究においては、スルホキサフロル並びにブプロフェジンの残留物を含む玄米インカード試料の調製について検討した。さらに、トルフェンピラド並びにジノテフランの残留物を含む茶インカード試料の作製について検討した。令和4年度の研究においては、トリシクラゾール並びにメプロニ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の残留物を含む茶インカード試料の作製について検討した。

### B. 研究方法

#### B-1. 投与農薬の選定

稲とチャノキに適用可能な登録農薬の中から、①投与する薬液の濃度が高くかつ収穫前期間がより短いことから、収穫する農産品における残留物濃度が定量下限値に比べて十分に高くなると期待され

ること、②FAO/WHO 合同残留農薬専門家会議 (Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues; JMPR)に提出された作残試験データにより、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、投与する農薬を選択した。

## B-2. インカード試料の作製方法

### B-2-1. 稲(玄米)

稲の場合、肥料試験などでは 1/5000 a ワグネルポットが通常用いられる。しかし、根圏が制御されるなどの理由から稲体が小さくなる傾向がある。一方、分析法の性能評価や加工試験に使用可能なインカード試料の作製には、慣行農業による実際の作物栽培に即した栽培条件が求められる。そのため、圃場スケールの水田で稲を栽培した。OECD Guideline for the Testing of Chemicals 509 (以下、OECD ガイドライン)は、圃場スケールでのインカード試料の作製のために、慣行農業による取組を反映した方法による試験物質

の使用が可能であり、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、作物を栽培することを求めている。そこで、稲栽培用の試験圃場には、3年間の研究期間を通じて同じ約 17a の水田を使用した。また、農薬処理区は、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、無処理区への農薬有効成分による汚染が起こらないように各処理区間に十分な規模の緩衝地帯を設けた。栽培する稲の品種はコシヒカリとした。

定植した苗の株間は 30 cm、畝間は 24 cm とし、栽植密度は 14 株/m<sup>2</sup>とした。各処理区の面積は 200 m<sup>2</sup>とし、うち外周 50 m<sup>2</sup>を番外区とし、残りを試験区とした。

稲に投与する農薬を、令和 2 年度はエトフェンプロックス・ジノテフラン水和剤(商品名トレボンスターフロアブル;三井化学アグロ株式会社、エトフェンプロックス 7.0%とジノテフラン 3.0%含有)、令和 3 年度はスルホキサフロル水和剤(商品名エクシードフロアブル;日産化学株式会社、スルホキサフロル 20%含有)とブプロフェジン水和剤(商品名アプロード水和剤;日本農薬株式会社、ブプロフェジン 25%含有)、令和 4 年度はトリシクラゾール水和剤(商品名クミアイ ビームゾル;クミアイ化学工業株式会社、トリシクラゾール 20.0%含有)とメプロニル水和剤(商品名バシタック水和剤 75;

クミアイ化学工業株式会社、メプロニル 75.0%)とした。各有効成分の希釈倍率は商品ラベルの記載に則り決定し、使用間隔はラベルに記載されている使用時期の収穫前日並びに使用間隔が最小となるようにした。

収穫時には乗用コンバインを用い、有効成分のコンタミネーションを避けるために無処理区から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 16-18%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て、-20℃にて保存した。また、令和 2 年度に限り、稲の茎葉を分析に供するために各処理区の試験区内から、約 4 m 毎に一株を地際から刈り取り、各計 24 株(各処理区 12 株)を個別にポリエチレン製袋に採取した。採取後、直ちに冷凍保存した。

### B-2-2. チャノキ(荒茶)

チャノキについても、稲と同様に、分析法の性能評価及び加工試験に使用可能なインカード試料を作製するために、実際の栽培に即した条件下での栽培を意図して、圃場スケールでの栽培を行った。品種はやぶきたを用いた。令和 3 年度と令和 4 年度の研究において、異なる試験圃場を使用した隣接していたため、圃場の違いによる栽培への影響は非常に小さいと考えられた。稲の場合と同様に、農薬処理区と無処理区は、同様または同

一の栽培条件下に置くために、各年度において同一の試験圃場内に設置し、無処理区への有効成分による汚染が起これ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。

チャノキは畝幅 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。農薬散布後に薬液が乾燥したことを確認した後に、被覆資材(ダイオラッセル 1700 黒、70-75%遮光)を設置した。

チャノキの栽培において使用する農薬を、令和 3 年度の研究においては、スルホキサフロル水和剤(商品名エクシードフロアブル；日産化学株式会社、スルホキサフロル 20%含有)とブプロフェジン水和剤(商品名アプロード水和剤；日本農薬株式会社、ブプロフェジン 25%含有)、令和 4 年度の研究においてはチアクロプリド水和剤(商品名バリアード顆粒水和剤；バイエルクロップサイエンス株式会社、チアクロプリド 30.0%含有)とピフルブミド水和剤(商品名ダニコングフロアブル；日本農薬株式会社、ピフルブミド 20.0%含有)とした。チャノキの栽培においても、農薬製品のラベルに示された最小希釈倍率、最大使用回数と最小使用間隔に準拠した散布を行った。

収穫は、4~5 葉期(出開)に、有効成分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、サンプルに偏りがでないように各試験区の全体から採取(摘採)をした。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库(10°C)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. インカード試料に含まれる農薬残留物の分析方法**

#### **B-3-1. 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。稲わらは解凍後、各袋から 2 から 3 本抜き取り、はさみで 10 cm に細断・混合し、各処理区 1 試料とした。分析時に更に 2~3 cm に細切し、ブレンダーミキサーBlixer3(robot coupe 製)で粉砕した。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、研究課題 2 及び渡邊並びに荒川による各年度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各農薬残留物の基本分析法

本研究では、玄米試料に含まれる農薬残留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。

・エトフェンプロックス分析法：試料 10.0 g に水 20 mL(稲わらは 30 mL)を加え 2 時間静置後、アセトン 100 mL を加えてホモジナイズした後に吸引ろ過した。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、アセトンにて 200 mL に定容した。抽出液を 8 mL 分取し、水 20 mL を加えコンディショニング済みの InertSep C18 に負荷、洗浄後に水及びメタノールの混液(1:1)10 mL にて更に洗浄を行い、メタノール 10 mL で溶出させメタノールで 10 mL に定容した。定容した溶液 1 mL を分取し、減圧濃縮、窒素乾固後、ヘキサンにて 5 mL に溶解した。これをヘキサン 5 mL で洗浄した後にジエチルエーテル及びヘキサンの混液(1:9)10 mL で溶出し、減圧濃縮後に窒素乾固した。得られた残留物をメタノールにて 1 mL に定容し、エトフェンプロックスの場合では籾殻は 100 倍希釈、稲わらは 50 倍希釈、 $\alpha$ -CO の場合では籾殻は 100 倍希釈、稲わらは 50 倍希釈し、LC-MS/MS にて測定した。

・ジノテフラン分析法：試料 10.0 g に水 20 mL(稲わらは 30 mL)を加え 2 時間静置後、アセトン 100 mL(稲わらは 120 mL)を加えてホモジナイズした後に吸引ろ過した。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、アセトンにて 200 mL に定容した。抽出液を 0.8 mL 分取し、水 3 mL 及び塩化ナトリウム約 1 g を加え InertSep k-solute に負荷し 5 分間静置した。ヘキサン 40 mL にて洗浄後に、酢酸エチル 60 mL で溶出させた後に減圧濃縮、窒素乾固した。得られた残留物をメタノールにて 1 mL に定容し、玄米は 5 倍希釈、粳穀は 40 倍希釈、稲わらは 10 倍希釈し、LC-MS/MS にて測定した。

・スルホキサフロル及びブプロフェジン分析法：試料 10.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 20 mL に定容し測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し測定した。

・トリシクラゾールとメプロニル分析法：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。

### B-3-2. 茶(荒茶)

約 100~200 g の荒茶を小型粉砕機を用いて粉砕した。粉砕調製した分析用試料は、公示分析法を基礎として構築した基本分析法により分析した。基本分析法の詳細は、研究課題 2 及び渡邊による各年度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各農薬有効成分の基本分析法

本研究では、茶試料に含まれる各農薬残留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。

・ジノテフラン及びトルフェンピラド分析法：試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ

過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 1 mL 分取し、メタノールで 100 mL に定容し測定用溶液とした。

・チアクロプリド分析法：試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 200 mL とし、抽出液とした。抽出液を 2 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て LC-MS/MS にて測定した。

・ピフルブミド分析法：試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間放置した。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て LC-MS/MS にて測定した。

## C. D. 結果及び考察

### CD-1. インカード試料の作製

#### CD-1-1. 稲(玄米)

3 年間の研究を通じて、稲の生育に関して、農薬の無処理区と処理区との間で

有意な差は認められなかった。作物の大きさ(草丈など)と重量は、散布した農薬成分の付着量に大きく影響すると考えられる。草丈は作物の葉面積と高い正の相関を示すために、作物の大きさに比例して、作物に付着する農薬有効成分量が増加することが予想される。しかし、本研究により各試験区で栽培された稲体の測定値に有意差は認められなかった。したがって、全研究期間を通じて栽培された稲体の試験区間差は少なく、生育状態のそろった稲体から、インカード試料が作製できたと考えられた。

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

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

玄米収量についても、全研究期間を通じて、農薬の無処理区と処理区との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。これらのこ

とからも、本研究により均質なインカード試料が作製でき、分析法性能や加工試験に影響する可能性のある玄米の構成要素のうち、農薬残留物以外に違いが無いことが強く示唆された。

### CD-1-2. 茶(荒茶)

摘採葉(生葉)を偏りなく採取することでサンプルの均質性に留意した。また、荒茶に調製する際に蒸熱工程前の茶葉重量と蒸熱後に乾燥処理した後の茶葉重量を測定し、荒茶加工におけるサンプルの均質性が担保できていることを確認した。農薬無処理区及び処理区の間で、1gの生葉から荒茶に調製された量を比較した結果、有意差は認められなかったことから、農薬処理による生育等への顕著な影響はなく、均質なインカード試料が作製できたと考えられた。

### CD-2. インカード試料に含まれる農薬残留物の分析

基本分析法を用いて得られた玄米インカード試料におけるエトフェンプロックス濃度は 0.187~0.201 mg/kg、ジノテフラン濃度は 0.321~0.349 mg/kg、スルホキサフロル濃度は 0.396~0.422 mg/kg、ブプロフェジン濃度は 0.201~0.217 mg/kg、トリシクラゾール濃度は 1.82~1.89 mg/kg、メプロニル濃度は 1.31~1.37 mg/kg の範囲であった。

基本分析法を用いて得られた荒茶試料におけるジノテフラン濃度は 20.8~22.6 mg/kg、トルフェンピラド濃度は 15.3~16.3 mg/kg、チアクロプリド濃度は 10.9~11.2 mg/kg、ピフルブミド濃度は 1.98~2.08 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、また分析法の性能評価や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できたと考えられた。

## 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、政府方針に沿った具体的な取組の基礎となり、また輸出先国による受け入れ可能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 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提示し 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となる。国際整合した原則や考え方に基づく、つまりは国際標準の 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。そのような分析法もまた、判定結果を左右するような厳密な分析が求められる場合に必要となる。しかし簡易で迅速な分析法の開発や国内導入が進まないことは、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るため、解決すべき課題である。

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。本研究では、構築した QuEChERS 法と公的に示されている従来の分析法を基礎とする基本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。令和2年度から3年度の間構築した種々の基本分析法並びに QuEChERS 法の性能を、玄米インカード試料(ジノテフラン、エトフェンプロ

ックス、スルホキサフロル、ブプロフェジン、メプロニル並びにトリシクラゾールの残留物を含む)、茶インカード試料(ジノテフラン、トルフェンピラド、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)を用いて厳密に評価し比較した結果を報告する。

## B. 研究方法

### B-1. 試薬等

#### B-1-1. 標準品

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

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-2. 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-3. 標準溶液の調製

#### 標準原液の調製

分析に使用する標準溶液の調製方法の例として、トリシクラゾール並びにメプロニル標準原液の調製方法を以下に示す。その他の標準溶液の調製方法の詳細は、該当する研究実施年度の分担研究報告書を参照されたい。

- ・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。

#### 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。

#### **B-4. 装置**

・超遠心粉砕機 : ZM-200

[Retsch 製]

・小型粉砕機 : ABSOLUTE3

[Vitamix 製]

・ホモジナイザー : T25 digital ULTRA-TURRAX

[IKA 製]

・エルビスシェーカー

[スギヤマゲン製]

・多本架冷却遠心機 : H-80R $\alpha$

[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  $\mu$ m)

[ジューエルサイエンス製]

カラム温度 : 40°C

#### **B-5. 試料の調製**

##### **B-5-1. 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。小型粉碎機を用いて約 100 g～約 200 g のインカード試料あるいは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℃の条件で冷凍保存した。

### **B-5-2.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-5-1.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 になるように各分析対象化合物の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-5-1.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 法の場合には基本的に 2.0 g 採取後、それぞれの試料について濃度が 1 mg/kg になるように各分析対象化合物の標準品を添加し、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-6. 分析**

#### **B-6-1. 分析対象化合物**

令和 2 年度～令和 4 年度の 3 年間に検討した分析対象化合物は、玄米試料と茶試料について、それぞれ以下の通りである。

##### 玄米試料

・エトフェンプロックス、ジノテフラン、スルホキサフロル、ブプロフェジン、トリシクラゾール、メプロニル

##### 茶試料

・ジノテフラン、トルフェンピラド、チアクロプリド、ピフルブミド、ピフルブミド代謝物 B\*

\*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

#### **B-6-2. 分析法**

### B-6-2-1. 測定用溶液の調製

#### 玄米試料を対象とする基本分析法

本研究においては、厚生労働省が公示する分析法を精査し、そこで採用されている溶媒抽出法を変えないまま LC-MS/MS により測定する基本分析法を構築した。玄米試料を対象として構築した基本分析法の例として、以下にトリシクラゾール及びメプロニルを対象とした基本分析法を示す。エトフェンプロックス及びブプロフェジンを対象とした基本分析法については令和 2 年度、スルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とした基本分析法については令和 3 年度の分担報告書をそれぞれ参照されたい。

[玄米中のトリシクラゾール及びメプロニルを対象とした基本分析法]

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。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し、B-6-2-2. 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

本研究においては、EU 法(EN 15662)

を基礎とする QuEChERS 法を構築した。玄米試料を対象として構築した QuEChERS 法の例として、以下にトリシクラゾール及びメプロニルを対象とした QuEChERS 法を示す。エトフェンプロックス及びブプロフェジンを対象とした QuEChERS 法については令和 2 年度、スルホキサフロル及びブプロフェジンを対象とした QuEChERS 法については令和 3 年度の分担報告書をそれぞれ参照されたい。

[玄米中のトリシクラゾール及びメプロニルを対象とした QuEChERS 法]

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-6-2-2. 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

玄米試料を対象とする基本分析法と同様に、茶試料を対象として、厚生労働省が公示する分析法を精査し、そこで採用されている溶媒抽出法を変えないま

ま LC-MS/MS により測定する基本分析法を構築した。茶試料を対象として構築した基本分析法の例として、以下にチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B を対象とした基本分析法を示す。ジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とした基本分析法については令和 3 年度の分担報告書を参照されたい。

[茶中のチアクロプリドを対象とした基本分析法]

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトニトリル 100 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物にアセトニトリル 50 mL を加え、ホモジナイズした後、吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて正確に 200 mL とし抽出液とした。抽出液を 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-6-2-2.に示した条件に従い測定した。

[茶中のピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B を対象とした基本分析法]

試料 5.0 g に水 20 mL を加え 30 分間静置した。アセトン 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-6-2-2.に示した条件に従い測定した。

#### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

玄米試料と同様に、EU 法を基礎とする QuEChERS 法を構築した。茶試料を対象として構築した QuEChERS 法の例として、以下にチアクロプリド、ピフルブミド及びピフルブミド代謝物 B を対象とした QuEChERS 法を示す。ジノテフラン及びトルフェンピラドを対象とした QuEChERS 法については令和 3 年度の分担報告書を参照されたい。

[茶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 を対象とした QuEChERS 法]

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-6-2-2.に示した条件に従い測定した。

#### B-6-2-2. 測定条件

LC-MS/MS による測定条件は、分析対象化合物により異なる。以下にはその例として、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 を対象とした場合の LC-MS/MS 測定条件を示す。その他の分析対象化合物の LC-MS/MS 測定条件については、それぞれ該当する研究実施年度の分担報告書を参照されたい。

##### 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-6-2-3. 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-6-2-4. 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、試料における濃度を算出した。試料濃度の計算例として、トリシクラゾール及びメプロニル濃度の計算方法を以下に示す。

##### 玄米試料を対象とする基本分析法

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

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) $\times$ 100 mL/注入量( $\mu$ L) $\times$ 10 mL/0.5 mL $\times$ 1/5 g

・メプロニル濃度(mg/kg) = 検量線から求めた重量(ng)  $\times$ 100 mL/注入量( $\mu$ L) $\times$ 10 mL/0.5 mL $\times$ 1/5 g

##### 茶試料を対象とする基本分析法

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) $\times$ 25 mL/注入量( $\mu$ L) $\times$ 200 mL/2 mL $\times$ 10 mL/2 mL $\times$ 1/5 g

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

##### 茶試料を対象とする QuEChERS 法

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) $\times$ 25 mL/注入量( $\mu$ L) $\times$ 10 mL/0.5 mL $\times$ 20 mL/2 mL $\times$ 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-6-2-5. 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、及び当該濃度を考慮し決定した管理用試料における濃度の定量性の保証を LOQ 推定の目的とした。推定した LOQ の範囲は 0.08 mg/kg～0.8 mg/kg である。推定された LOQ はインカード試料における各種農薬残留物濃度及び管理用試料における濃度を上回っており、定量性は担保されている。

### C. D. 結果及び考察

#### CD-1. 分析法の構築と管理用試料(添加試料)の分析

##### CD-1-1. 基本分析法並びに QuEChERS の構築

公的に示されている分析法を基礎として開発した基本分析法の役割は、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と判断した。

構築した基本分析法及び QuEChERS 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、分析対象化合物は検出されなかった。

##### CD-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。また、全ての分析法を通じて推定された性能の値は、「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た。そのため、管理用試料から得られた分析値に基づけば、基本分析法並びに QuEChERS 法ともに妥当性が確認された。

以下、玄米と茶とに分けて、分析対象化合物ごとに管理用試料の分析結果を

示し考察する。

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

##### エトフェンプロックス及びジノテフラン

エトフェンプロックス及びジノテフランを 0.1 mg/kg の濃度で含む管理用試料の分析結果から推定された基本分析法並びに QuEChERS 法の併行精度(RSD%)はそれぞれ 6%未満、回収率は 70%~110%の範囲に含まれており、分析が正常に行われたことが確認された。エトフェンプロックスの分析においては、QuEChERS 法に比べ基本分析法による回収率が一定して高かったが、その原因は不明であった。

##### スルホキサフロル及びブプロフェジン

スルホキサフロル及びブプロフェジンを 0.1 mg/kg の濃度で含む管理用試料の分析結果から推定された基本分析法並びに QuEChERS 法の併行精度(RSD%)はそれぞれ 5%未満、回収率は 90%~110%の範囲に含まれていた。

ブプロフェジンに対する回収率を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、QuEChERS 法を用いた場合に若干低値となった。この回収率を与えたブプロフェジン分析値を対象に 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、

スルホキサフロル分析値についても同様に t 検定を行ったが、有意差は認められなかった。

##### トリシクラゾール及びメプロニル

トリシクラゾール及びメプロニルを 0.1 mg/kg の濃度で含む管理用試料の分析結果から推定された基本分析法並びに QuEChERS 法の併行精度(RSD%)はそれぞれ 3%未満、回収率は 90%~105%の範囲に含まれていた。

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。

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

##### ジノテフラン及びトルフェンピラド

ジノテフラン及びトルフェンピラドを 1.0 mg/kg の濃度で含む管理用試料の分析結果から推定された基本分析法並びに QuEChERS 法の併行精度(RSD%)はそれぞれ 5%未満、回収率は 90%~110%の範囲に含まれていた。

ジノテフラン及びトルフェンピラドの回収率を基本分析法と QuEChERS 法との間で比較した結果、いずれの残留物の回収率についても QuEChERS 法を用いた場合に若干低値となった。これらの回収率を与えた分析値を対象に 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)。

#### 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

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 1.0 mg/kg の濃度で含む管理用試料の分析結果から推定された基本分析法、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。

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-1-3. インカード試料の凍結保存安定性の確認**

管理用試料を、インカード試料と同一の条件(-20℃)で凍結保存し、分析期間の初めと終わりに併行分析(n=2)した。

インカード試料により分析期間は異なるが、管理用試料の併行分析結果から推定された残存率は 90%以上であり、全てのインカード試料における残留物の凍結保存安定性が確認された。

#### **CD-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。

以下、玄米と茶とに分けて、分析対象化合物ごとにインカード試料の分析結果を示し考察する。

#### **CD-2-1. インカード試料の分析を通じた QuEChERS 法の性能評価：玄米試料 エトフェンプロックス及びジノテフラン**

エトフェンプロックス並びにジノテフラン残留物を含む玄米インカード試料を基本分析法を用いて分析し、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付与値とを比較することで、QuEChERS 法の厳密な性能評価を試みた。

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。玄米インカード試料から得られたエトフェンプロックスの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.187 mg/kg~0.201 mg/kg であり平均値(付与値)は 0.19 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.161 mg/kg~0.170 mg/kg であり平均値は 0.16 mg/kg であった。QuEChERS 法を用いて得られた分析値は、付与値に比べて低く、unpaired t-test を用いた検定により、95%信頼水準で有意差が認められた(P<0.01)。付与値を真値とすると、QuEChERS 法の真度は 85%と推定され、わが国の検査において使用される分析法の性能規準を満たすことから、“妥当”な分析法であるということ是可以する。しかし、QuEChERS 法を用いた場合の分析値が基本分析法に比べて低値になる確率は極めて高いと考えられる。

玄米インカード試料から得られたジノテフランの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.321 mg/kg~0.349 mg/kg であり平均値(付与値)は 0.34 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.323 mg/kg~0.347 mg/kg であり平均値は 0.34 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、95%信頼水準で有意差は認められなかった。以上の結果から、エトフェンプロックスの場合とは異なり、ジノテフランに関しては、QuEChERS 法によって基本分析法と有意差のない分析値

を得ることが可能であることが強く示唆された。

エトフェンプロックス及びジノテフランのオクタノール・水分配係数(logPow)はそれぞれ 6.9 及び-0.549、水溶解度は 0.0225 mg/L(20-25°C)及び 3.98×10<sup>4</sup> mg/L(20-25°C)であり、エトフェンプロックスは脂溶性が高く、ジノテフランは水溶性が高い。本研究によって得られた結果を基に考察すれば、玄米の分析試料に含まれる脂溶性が高い農薬残留物を対象に QuEChERS 法により得られる分析値は、これまでに公的に示されてきた一般的な分析法により得られる分析値に比べ、一定の割合で低くなると推測することも可能である。

#### スルホキサフロル及びブプロフェジン

スルホキサフロル並びにブプロフェジンを含む玄米インカード試料を基本分析法、及び QuEChERS 法により併行分析(n=6)した。

玄米インカード試料から得られたスルホキサフロルの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.396 mg/kg~0.422 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 0.40 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.391 mg/kg~0.406 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 0.40 mg/kg であった。分析値の範囲に若干の違いが認められたが、平均値はよく一致しており、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 97%~100%と推定された。精度と真度がともに、妥当性評価ガイドラインにされた性能規準値を高い水準で満たしており、玄米に含まれるスルホキサルの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た

玄米インカード試料から得られたブプロフェジンの分析値は、基本分析法を用いた場合には 0.201 mg/kg~0.217 mg/kg の範囲であり平均値は 0.21 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 0.192 mg/kg~0.209 mg/kg の範囲であり平均値は 0.20 mg/kg であった。得られた分析値の範囲また平均値はともに、QuEChERS 法を用いた場合において、基本分析法を用いた場合に比べてわずかに低値となった。これらの分析値を対象に、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)。基本分析法に比べて QuEChERS 法により得られる分析値が低値になる結果は、管理用試料の分析結果とも一致した。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%~99%と推定される。そのため、妥当性が確認されたと判断してよい。しかし先に言及したとおり、差がそれほど大きくはないものの、管理用試料とインカード

試料の両方の分析結果から、QuEChERS 法により得られる分析値は基本分析法により得られる分析値に比べて低くなる可能性が高いと考えられる。エトフェンプロックスと同様に、脂溶性が高い農薬を対象として QuEChERS 法により得られる分析値は、分析法の妥当性には影響を及ぼさない程度で、真値に比べて低値になりやすいことが強く示唆された。

#### トリシクラゾール及びメプロニル

トリシクラゾール並びにメプロニルを含む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 1.82 mg/kg~1.89 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 1.85 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 1.75 mg/kg~1.86 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 1.82 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。

一方で、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。管理用試料(添加試料)とインカード試料との間で性能評価結果に差異が生じた場合には、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 1.31 mg/kg~1.37 mg/kg の範囲であり平均値は 1.34 mg/kg 、QuEChERS 法を用いた場合には 1.32

mg/kg~1.38 mg/kg の範囲であり平均値は 1.36 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°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。

これまでの研究の成果として、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。

## CD-2-2. インカード試料の分析を通じた QuEChERS 法の性能評価：茶試料 ジノテフラン及びトルフェンピラド

ジノテフラン及びトルフェンピラドの残留物を含む茶・インカード試料を基本分析法、及び QuEChERS 法のそれぞれにより併行分析(n=6)した。茶・インカード試料から得られたジノテフランの分析値は、基本分析法を用いた場合には 20.8 mg/kg～22.6 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 22.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 19.7 mg/kg～20.7 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 20.0 mg/kg であった。上記の通り、基本分析法と QuEChERS 法を用いて茶試料から得られたジノテフラン分析値の範囲には重なりがない。このことは、一般に考えれば、分析による変動を考慮しても、同一試料から一致した分析値が得られる確率が低いことを意味する。unparid t-test を用いた検定によっても有意差が認められた(P<0.01)。また、基本分析法により値付けされた値を真値とすると QuEChERS 法の回収率は 90%～94%と推定された。

茶・インカード試料から得られたトルフェンピラドの分析値は、基本分析法を用いた場合には 15.3 mg/kg～16.3 mg/kg の範囲であり平均値は 16.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 14.1 mg/kg～14.5 mg/kg の範囲であり平均値

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

ジノテフラン及びトルフェンピラドの logPoW はそれぞれ-0.549 及び 5.61、水溶解度は 570.0 mg/L 及び 0.387 mg/L であることから、ジノテフランは水溶性が高く、トルフェンピラドは脂溶性が高い。先に述べたとおり、玄米試料に含まれる残留物の脂溶性が高い場合には、QuEChERS 法を用いて得られる分析値が基本分析法を用いて得られる分析値に比べて低値になることが強く示唆されている。しかし茶試料については、残留物がもつ脂溶性という物理的・化学的特性に依らずに、検討した 2 つの残留物

の回収率が QuEChERS 法を用いた場合により低くなった。玄米試料に含まれるジノテフランを対象とする場合には、基本分析法と QuEChERS 法により得られる分析値に有意差がないことが示されている。茶インカード試料から得られる分析値が基本分析法と QuEChERS 法との間で有意差を生じた原因は、現時点では不明である。

#### 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

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 10.9 mg/kg~11.2 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 11.0 mg/kg、QuEChERS 法を用いた場合には 10.5 mg/kg~10.8 mg/kg の範囲に含まれ平均値は 10.7 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。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 2.1 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 2.0 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、玄米試料について検討した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と考え、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。

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 4.1 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 3.9 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、ジノテフラン(logPow; -0.549)並びにトルフェンピラド(logPow; 5.61)はともに、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。財務省の貿易統計によると、輸出額から輸入額を差し引いた貿易収支は赤字が続いている。特に、食品については世界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おいて設定されている値に比べ低い場合がこれにあたる。現状では、世界的に大規模に貿易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の加工係数を算出することを目的とした。3 年間を通じて農薬残留物の特性に応じた加工による挙動を明らかにするため

に、異なる農産品と農薬を組合わせた加工試験を行い、より現実的な暴露量の推定や MRL 設定の判断に必要なデータを取得した。

### B. 研究方法

#### B-1. 米加工試験

わが国の主要農産物のうち輸出可能性の高い米を選択して、加工試験を実施した。本研究では、研究課題 1 において実際の圃場スケールの水田で農薬を散布し作物を栽培して調製したインカード試料を用いた。3 年間を通じて加工試験に用いた米インカード試料は、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、logPow の値が段階的に異なる農薬残留物を含む。

農産加工品として、こめ油及び炊飯米を選択し、暴露量推定及び MRL 設定の必要性を判断するために、マスバランス並びに加工係数の算出を行った。加工試験においては実際に行われる加工や調理をよりよく反映させるため、こめ油への加工には工業的な方法を採用し、炊飯米への調理には家庭での炊

飯を模した。

#### こめ油の加工

圃場から稲の収穫後、脱穀、乾燥、脱ぷまでの工程は東京農業大学で実施した。工業的なこめ油の製造は、築野食品工業株式会社に委託した。

令和 2 年度の研究においては、ジノテフラン及びエトフェンプロックス、令和 3 年度の研究においてはスルホキサフロル及びブプロフェジン、令和 4 年度の研究においてはトリシクラゾール及びメプロニルの残留物をそれぞれ含むインカード試料を用いた。1 年目並びに 2 年目の研究の結果として、脂溶性が高い農薬のうち、エトフェンプロックスに関しては、脱臭油からも残留物が検出されその定量値に基づきマスバランス並びに加工係数を算出することができた。しかし、ブプロフェジンについては残留物が検出されず、マスバランス並びに加工係数を算出することができなかった。以上の結果が得られたことをもって、こめ油の加工試験は完了した。

#### 炊飯米の加工

こめ油の加工試験と同様、圃場から稲の収穫後、脱穀、乾燥、脱ぷまでの工程は東京農業大学で実施した。家庭の炊飯を模した加工試験は日本ハム株式会社中央研究所で実施した。

調査の結果、炊飯時の白米の研ぎ方

には様々な方法があり、一様に定義されないことが明らかになった。令和 2 年度に実施した研究において、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がないことを確認した。この結果を踏まえ、令和 3 年度及び令和 4 年度に実施した研究においては、株式会社神明が推奨する方法で白米を研ぎ、家庭用の炊飯器で炊飯を行った。

本研究で採用した炊飯までの方法は以下の通りである。炊飯釜に約 450 g(3 合)の精白米を入れ、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。なお、分析用試料として調製する際には、炊飯米に 1.15 倍の水を加え、米粒が確認できなくなるまで粉碎した。

### **B-2. 茶加工試験**

#### 飲料茶の加工

茶インカード試料を用いて、飲料茶を淹れる際の農薬残留物のマスバランス並びに加工係数を算出した。茶加工試験は、令和 3 年度及び令和 4 年度に実施した。研究に用いた茶インカード試料は、ジノテフラン(logPow; -0.549)、

チアクロプリド(logPow; 1.26)、ピフルブミド(logPow; 5.34)、トルフェンピラド(logPow; 5.61)と、logPowの値が段階的に異なる農薬残留物を含む。茶を淹れる工程は、淹れたてのお茶により近い状態で試料を分析することを意図して、研究協力者である日本食品分析センターへ委託した。

### B-3. 農薬残留物の分析

こめ油並びに炊飯米、及び飲料茶、またそれらの原料や加工・調理によって生じる廃棄物あるいは副産物を対象とした分析法の性能要件を、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%未満であることと定め、これらの性能要件を満たす分析法を使用した。分析法の詳細については、年度ごとの分担研究報告書を参照されたい。

上記の基本的な性能要件に加え、飲料茶を対象とする分析法の場合には、荒茶を対象とした場合のLOQの1/100に相当する濃度をLOQとして担保可能であることを追加の性能要件とした。

## C. D. 結果及び考察

### CD-1. 米加工試験

#### こめ油

logPowの値が最も高いエトフェンプロックスのマスバランスは、玄米から糠で0.41、米原油で0.62、脱臭油で0.11

と算出された。ブプロフェジンは玄米から糠で0.65、米原油で0.68と算出された。脱臭油からは定量下限値以上の濃度でブプロフェジンが検出されず、マスバランスを算出することはできなかった。エトフェンプロックスの米糠のマスバランスは、ブプロフェジンの米糠のマスバランスとの比較、米糠以降の工程で確認されるエトフェンプロックスの量から考えると、原因は特定できていないが、本来の量よりも低く見積もられていると考えられた。

精油工程におけるエトフェンプロックスのマスバランスは、米原油で0.62、温水処理による脱ガム油で0.57、ヘキサン処理による脱ロウ油で0.54、水酸化ナトリウム処理による脱酸油で0.48、酸性白土の処理による脱色油で0.34となった。エトフェンプロックスの量は、脱色油に至るまでに、米原油からは半分程度に減少はしているが、玄米を起点とした加工係数をみると、米原油の53.9から脱色油の43.1まで大きな変化はなく、JMPR評価書にある、1N NaOH、1N HClの条件で安定であるとの説明に一致した。エトフェンプロックスの量が大きく変化したのは533 Paの減圧下で240°Cの水蒸気処理を2時間行う脱臭工程であった。この脱臭工程において、マスバランスでは脱色油の0.34から0.11に減少し、加工係数についても43.1から14.6と、約30%に減少した。

JMPR 評価書には、80°Cで3ヶ月間安定、100°Cにおいては部分的に分解すると説明されている。このことから、蒸気圧下では熱に比較的安定であるが、脱臭工程が減圧下における240°Cでの加熱処理という特殊な条件であったために、加水分解されたと考えられる。

以上の結果から、logPowの値が大きな農薬を投与して栽培した稲から製造したこめ油には、一定濃度の農薬残留物が含まれる可能性が高いことが示唆された。

#### 炊飯米

令和2年度～令和4年度の3年間にわたる研究を通じて、物理的・化学的性質の異なる6種の農薬残留物を含む玄米を原料として、炊飯米への加工試験を実施した。

それぞれの農薬残留物のマスバランスは、ジノテフランは玄米から精白米で0.99、炊飯米で0.85、スルホキサフロルは玄米から精白米で0.70、炊飯米で0.61、トリシクラゾールは玄米から精白米で0.49、炊飯米で0.43、メプロニルは玄米から精白米で0.25、炊飯米で0.12、ブプロフェジンは玄米から精白米で0.24、炊飯米で0.10、エトフェンプロックスは玄米から精白米で0.20、炊飯米で0.09であった。

農薬残留物のlogPowの値の増加とともに糠のマスバランスが増加する傾

向が確認された。それとは逆に、玄米から精白米へのマスバランスはlogPowの値の増加とともに減少する傾向が明らかとなり、物理的・化学的特性に応じた農薬残留物の挙動を確認することができた。また、家庭用の炊飯器による調理加工では、各農薬残留物についてマスバランスが1/10～1/2に減少することが確認できた。本研究により得られた結果や加工係数は、炊飯米の消費を想定した現実的な暴露量推定を行うための基礎になるものと考えられる。

#### **CD-2. 茶加工試験**

##### 飲料茶

ジノテフラン(logPow; -0.549)、チアクロプリド(logPow; 1.26)、ピフルブミド(logPow; 5.34)、トルフェンピラド(logPow; 5.61)と、logPowの値が段階的に異なる農薬残留物を含む茶インカード試料を材料として茶加工試験を実施した。マスバランスについては、ジノテフランは荒茶から飲料茶1(1煎目の茶)で0.40、飲料茶2(2煎目の茶)で0.21、茶殻で0.43、チアクロプリドは荒茶から飲料茶1で0.28、飲料茶2で0.23、茶殻で0.51、ピフルブミド代謝物Bは荒茶から飲料茶1で0.0065、飲料茶2で0.0065、茶殻で0.79、ピフルブミドは荒茶から飲料茶1で0.0035、飲料茶2で0.0027、茶殻で0.78、トルフェンピラドは荒茶から飲料茶1で0.000091、

飲料茶 2 で 0.00014、茶殻で 0.85 であった。

加工試験の方法、すなわちお茶の淹れ方に関して、二煎目の飲料茶を得る際の湯量が令和 3 年度の研究と令和 4 年度の研究とで異なるため、飲料茶 1 と茶殻について、農薬残留物の物理的・化学的特性とマスバランスの関係について考察した。

ジノテフランは約 40%が飲料茶 1 に、また約 43%が茶殻に、チアクロプリドは約 28%が飲料茶 1 に、また約 51%が茶殻に、ピフルブミド代謝物 B は約 0.7%が飲料茶 1 に、また約 79%が茶殻に、ピフルブミドは約 0.3%が飲料茶 1 に、また約 78%が茶殻に、トルフェンピラドは約 0.4%が飲料茶 1 に、また約 85%が茶殻に存在した。各農薬残留物のマスバランスの合計はジノテフランが 1.03、チアクロプリドが 1.01、ピフルブミド代謝物 B が 0.80、ピフルブミドが 0.79、トルフェンピラドが 0.86 と計算され、いずれの農薬残留物についても加工により大きく分解されることはなかった。

茶加工試験の結果に基づき算出された加工係数は、ジノテフランについて 0.0095 並びに 0.0083、チアクロプリド

について 0.0062 並びに 0.0058、ピフルブミド代謝物 B について 0.00014 並びに 0.00015、ピフルブミドについて 0.000079 並びに 0.000076、トルフェンピラドについて 0.000087 並びに 0.000094 と算出された。

本研究においては、家庭での茶の淹れ方を模して、荒茶に湯を注ぎ急須を用いて淹れられた消費される状態の茶を飲料茶として定義している。どのような方法あるいは考え方によって算出されたかの記載がないため原因について明確に考察することはできないが、JMPR 評価書により過去に報告された加工係数に比べると、小さな値となった。しかし本来の加工係数の定義からは、本研究により算出された加工係数が妥当な値であると考えられる。

こめ油や炊飯米を対象とする加工試験の実施例の報告は世界的に見てもほぼなく、貴重な成果が得られた。また、輸出が期待される米並びに茶の加工試験結果が得られたことは、本研究の最終的な目的である国産農産品等の輸出促進に資すると考える。今後も引き続き輸出可能性の高い農産品等と農薬の組合せを模索し検討を重ね、精緻な研究を遂行していく必要がある。

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

### A. 研究目的

農産品等の輸出には、作物への使用が登録されている農薬を使用した結果として農産品等に含まれる残留物の濃度が、輸出先国において設定された MRL、または輸出国から輸入国に申請して設定されるインポートトレランスに適合していなければならない。輸出先国において、当該農薬と食品の組合せを対象とした MRL が設定されていない場合には、輸出先国の要件を満たす科学的なデータを担当部局に提出し MRL 設定を申請すること、すなわちインポートトレランス申請を行うことが必須である。または、Codex 委員会により MRL が設定される必要がある。

今後、Codex 委員会による MRL 設定に貢献し、欧米等を相手国としてインポートトレランス申請を行うためには、JMPR や欧米諸国においてどのように農薬残留物の MRL が設定されているのかをしっかりと理解し、対応するデータ要件を決定し、評価方法を確立する等する必要がある。さらに、規制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、同一の作残試験データを活用しても設定される MRL の数値が異なる可能性や、暴露評価の結果として示される安全性の程

度が異なる可能性がある。そのため、世界標準の方法で残留物の定義を決定できることが、国内における MRL の設定、並びに Codex 委員会による MRL 設定への貢献、及びインポートトレランス申請に不可欠である。

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、その任務は、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。本研究では、GD の改訂に貢献することを目的に、Drafting Group に参加した。また、改定 GD が完成すればそれを国内の MRL 設定のガイドラインに反映する必要がある。そのために Drafting Group の会議には、厚生労働省の職員も積極的に参加した。

2019 年に厚生労働省は、MRL 設定のための基本原則を抜本的に改訂した。その中で、OECD の Zoning Project 報告書を参考に、海外で実施された作残試験により取得された残留物濃度データであっても、該当する作残試験におけ

る農薬使用条件がわが国の適正農業規範により規定された農薬使用基準(GAP)に整合しているか、Proportionality concept が適用可能な場合には、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を踏まえ、海外で実施された作残試験のデータが実際の MRL 設定に使用可能であるかの検証を目的に、JMPR に提出された作残試験データを使用した MRL の推定について検討した。

## 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

令和 2 年度～令和 3 年度にかけては 5 週間に 2 回、令和 4 年度には 4 週間に 1 回の頻度で、Zoom を活用したリモート会議が実施された。このリモート会議に参加し、発言するのみならず、適宜文書を作成し、コメントを提出した。

### B-2. 海外で実施された作残試験により取得されたデータが、国内の MRL 設定に使用可能であるかの検証

本検証は、以下に示す考え方、内容、順番に従い実施した。

(1)わが国での出荷量が多い順に 50 種の有効成分を選択した。

(2)そのうち、JMPR において評価されている有効成分を選択した。

(3)わが国における消費量が多い食品を選択した。

(4)JMPR において評価されている有効成分とわが国における消費量が多い食品との組み合わせによって農薬登録情報を調査したが、製剤数が極めて多いことが明らかになったため、当該調査を停止し、検証方法を見直した。

(5)JMPR において評価されている有効成分のうち、新規剤としての評価または再評価が 2000 年以降に行われたものを選択した。2022 年に評価された有効成分については、研究実施期間中に JMPR 評価書が公表されなかったため、検証対象外とした。

(6)上記の理由により除外された有効成分、及び他の理由で除外された有効成分以外の有効成分について、(3)で特定した食品(作物)(それらの群を含む)を対象に登録された農薬使用条件のうち、使用方法と休薬期間(PHI)を調査し、その中から最短の PHI を抽出した。JMPR に提出された、上記食品(作物)を対象とした作残試験データの中から、試験実施条件に含まれる農薬の使用法と最終使用時から試料採取までの日数(DALA)の情報を抽出した。

(7)抽出した情報の比較により、使用方法が同一または同様であり、PHI が整合する作残試験データを抽出した。

(8)JMPR に提出された作残試験ごとに農薬の使用量・濃度、使用回数等を整理した。また、同様の情報を国内の登録情報を対象に調査し、その結果として critical GAP を選択した。

(9)抽出された作残試験ごとに(8)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 が適用可能な条件であれば、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 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

すでに OECD には、残留物の定義に関するガイダンス文書が存在しているが、本作業は科学や評価技術の進歩を反映して、既存文書を更新するものである。

規制を目的とした(MRL 設定のための)残留物の定義については、大きな変更はないうえ、意見の相違もほとんどなかった。

一方、議論の中心となったのは、食事性暴露評価のための残留物の定義であり、わが国のガイダンスと世界の考え方とが大きく異なることが再確認され

た。Decision tree の改訂に時間を要しており、工程の重複や誤解がないようにという目的で何度も検討が重ねられている。

2023 年末の完成を目指す本 GD の構成は、現在のところ以下のとおりである。

#### ガイダンス文書の構成

Chapter 1. Introduction

Chapter 2. What are Definitions of the Residue?

Chapter 3. Data Considerations

Chapter 4. Residue Definitions for MRL Enforcement/Monitoring Purposes

Chapter 5. Residue Definitions for Dietary Risk Assessment - Overview

Chapter 6. Residue Definitions for Dietary Risk Assessment Decision Scheme – Dietary Exposure (Steps 1 and 2)

Chapter 7 - Toxicology Considerations - Toxicological Evaluation of Metabolites (Step 3)

Chapter 8 – Derivation of the Residue Definition for Risk Assessment (Step 4)

Chapter 9 – Threshold of Toxicological Concern (TTC)

Chapter 10 – Conjugates, Bound Residues and Unextracted Residues

Chapter 11 – Unidentified Metabolites

Chapter 12 – Stereoisomers

Chapter 13 – Conversion Factors

Chapter 14 - Estimation of Metabolite Residues/ Exposure

Chapter 15 – Drinking Water

Appendices – Case study examples を含む予定

ここに示した構成に従い、Introduction に含まれる Scope の後半、農薬・動物用医薬品として使用される物質についての検討の文書を作成した。

上記の構成には Step 1-4 と書かれているが、順に実施しないといけないと誤解されるのを防ぐために、数値でステップを書くことをやめることに合意されている。

## 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

JMPR 評価書に記載されている作残試験データを使用し、わが国における MRL 設定が可能かについて検討した。わが国の農薬登録等における課題を明らかにしつつ、検討対象とする農薬の有効成分と食品の組合せを特定し、その後、実際に作残試験データを解析して MRL を推定した。本検討は令和 2 年度～令和 4 年度にかけて実施した。

### CD-2-1. 検証可能な作残試験データの選択に関する検討

令和 2 年度～令和 3 年度には、国内 MRL の推定に使用可能な作残試験データの特定に必要な、有効成分と食品(作物)の組合せの選定について検討を重ねた。検討の順番や考え方、またその結果は以下の通りである。

(1) 2020 年の統計情報を活用し、出荷量の多い順に 50 種の有効成分を選択した。

(2) 統計には農林水産省名が使用されており、古い有効成分名は ISO 名と大きく違っている。そこで、ISO 名を使い、JMPR で評価されている有効成分を調査し、23 種の有効成分を選択した。

(3) 日本における消費量の多い食品として、41 種(食品群を含む)を選択した。

(4) 選択された有効成分のうち、2000 年より前に新規剤としての評価または再評価が行われている有効成分、2022 年に評価された有効成分、その他の理由で除外すべき有効成分、及びわが国に登録のない作物についてのみ作残試験が実施されていた有効成分を除いた、以下に示す 10 種の有効成分についてさらに検討した。

- Glyphosate
- Bentazone
- Chlorothalonil (TPN)
- Captan
- Fenitrothion (MEP)
- Acephate

- Propineb
- Dichlobenil (DBN)
- Glufosinate
- Pendimethalin

(5) JMPR 評価書に示された作残試験の実施国、農薬の使用方法及び DALA または使用時と、わが国における当該作物への農薬の使用方法及び PHI または使用時を整理し比較して、さらなる検討に供するかを判断した。その結果として、有効成分と作物の 33 種の組み合わせを選択し、さらに以下の検討を実施した。

- 選択された組合せについて、当該有効成分の使用量・濃度(情報があれば)とともに、わが国の登録における使用量・濃度を記述した。
- 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)を調査し明記した。
- 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物濃度を使用して、MRL を推定した。
- 必要に応じて、可能であれば、Proportionality concept を適用して、残留物濃度を換算した。

- 必要に応じて、OECD MRL Calculator を活用した。

#### CD-2-2. 特定された作残試験データから推定された MRL

8 種の有効成分と食品からなる 33 種の組み合わせの中で、以下の 7 種の有効成分について、わが国の GAP に基づく 19 の MRL の推定が可能であった。

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 によって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作残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。

#### 推定可能であった MRL

有効成分	食品	MRL mg/kg
Glyphosate	だいず	40
Bentazone	たまねぎ	0.015
Chlorothaloni	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 よ	0.01

有効成分	食品	MRL mg/kg
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	ぼれいしょ	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

### CD-2-3. まとめ

わが国における農薬の使用基準は、欧米諸国と異なることが多いうえ、使用条件の記載方法も異なる。従って、使用基準の比較は困難であり、JMPRに提出された作物残留試験のわが国における活用には課題が残る。ただし、わが国の MRL 設定に、場合によっては(特に、単位面積あたりの使用量が規定されている有効成分)、海外の作物残留試験データを活用できることは証明された。

今後、国際整合した MRL の設定及び Codex MRL や輸出先国におけるインポートトレランスの設定を申請するためには、基本として、OECD のガイドラインに整合した作物残留試験の例数の増加が必要である。

**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

1)渡邊敬浩, 松田りえ子, 畝山智香子: 国内農薬残留検査データと海外 MRL の比較,第 43 回残留農薬分析研究会プロシーディング, 43, 109-112 (2020)

2)渡邊敬浩, 永山敏廣, 鳥海栄輔, 中村歩, 渡邊文子, 伊佐川聡, 加藤拓, 松田りえ子, 畝山智香子: 葉菜類のインカード試料を用いた QuEChERS 法と公定法との性能比較,第 44 回残留農薬分析研究会プロシーディング, 44, 117-126 (2021)

3)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

1)渡邊敬浩, 松田りえ子, 畝山智香子: 国内農薬残留検査データと海外 MRL の比較, 第 43 回残留農薬分析研究会, 2020, 11.06

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

3)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

4)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