

令和 5 年度厚生労働科学研究費補助金 食品の安全確保推進研究事業

残留農薬規制における国際整合を推進するための研究

研究分担報告書

食品群の決定に資する農薬の残留指標と手順開発に関する研究

研究分担者 飯島 和昭 一般財団法人残留農薬研究所 試験事業部

研究要旨

グループ MRL を残留データの少ないマイナー作物や、形態の異なる新品種に外挿する際の判断を、簡易に判定する指標や評価ツールを開発することを目的とした各種の調査解析を行った。本年度は、概ね球体の果実・果菜類を対象とし、簡易な表面積測定法の検証、浸漬実験の妥当性を確認するための噴霧実験、農薬の表面付着特性を把握するための保水量データを収集し、これらの実験結果に基づき、キウイ果実での残留値を予測する簡易モデルを検討した。各種表面積の簡易実測法を検討した結果、調査対象の中で最も扁平率の高いカキでも、いずれも球体近似法と比較して 30%以内の変動幅であることを確認した。但し、ピール法およびテープ法については、異形表面や軟弱果皮等への適用には技術的な困難さが伴うことが明らかとなった。噴霧実験と浸漬実験の比較結果では、無毛品種キウイでは両者の同等性を確認したが、有毛品種キウイでは浸漬実験の付着量の方が 2 倍程度高いことを確認した。保水量調査では 10 種農作物のデータを取得し、各グループ内での農薬の表面付着特性を比較した。そして、キウイ果実での残留値を予測する簡易モデルを構築し、MRL 予測等の検討を行った。簡易指標値によるグループ MRL の外挿判断で慎重に判断する必要性が示唆された際には、予測モデルの活用が期待される。次年度は、3D スキャナーでの果実表面積の計測等、異形果実・果菜に対する調査を予定する。

研究協力者

一般財団法人残留農薬研究所 化学部

近藤圭

一般財団法人残留農薬研究所 化学部

土橋ひかり

A. 研究目的

食文化の多様化に伴い農作物の種類は年々増加し続けており、我が国の残留農薬

等の基準値を設定する農産物等の食品分類表¹⁾に掲載される名称数は 1,000 以上に達している。コーデックス委員会では、消費

者の安全安心を確保しつつ、これまでの個々の農作物に残留基準を設定する制度から、各種農作物を含むグループ単位でも残留基準を設定可能とする制度(グループ MRL)を導入した。²⁾ 我が国もこれを取り入れ国際貿易上の問題が生じぬように国際調和を図った残留基準値の整備を進めることとしている。³⁾ コーデックス委員会によるグループ評価ガイダンスでは、農薬の残留の程度が類似する農産品グループを構築する際に考慮すべき要件として、農産品の形態の類似性を挙げている。農産品の形態を比較するパラメータとしては、形状、大きさ、比重、比表面積、表面性状などがあるが、個別の具体的な比較事例は十分ではない。これは、残留農薬濃度が重量比 (mg/kg) であるため、個体の大きさや比重の影響を受けることに加え、圃場での残留データは、農薬の特性・分解性、栽培条件、気象条件などの複合要因で変動するため、個別パラメータの単純比較が難しいためである。そのため、残留農薬の専門家間においても、実残留データが少ないマイナー作物の表面性状について「平坦な」、「滑らかな」、「畝っている」、「凸凹している」、「毛が生えている」などの感覚的な表現で議論しているのが現状である。このような背景から、グループ MRL 設定促進を支援するための、試験設計指標や評価ツールの開発が求められる。

我々は、上述の作物中の残留農薬濃度に影響を与える要因の内、作物の形状、大きさ、比表面積、表面性状について調査してきた。具体例としては、大玉トマトとミニトマトのように、表面性状が類似し大きさが異なる作物は、残留濃度に差があっ

ても単位表面積当りの付着量(面積付着量)は同等であることを実験的に確認した。⁴⁾ また、表面性状の異なる品種間での農薬散布液への浸漬実験により、ウリ科果菜類では、平坦な果皮を有するスイカや非ネット系メロンよりも凹凸果皮を有するネット系メロンの方が⁵⁾、キウイ果実では無毛品種より有毛品種の方が⁶⁾、それぞれ面積当りの付着量が多いことを確認した。そして、5種の球体果実・果菜類の単位面積当たりの初期農薬付着量は、それらの保水量と相関することを確認した。⁷⁾

一方、面積当りの付着量に基づく予測値と繰り返し散布条件下での実残留値が乖離する可能性があること⁸⁾、表面積算出を球体近似させることの妥当性などの課題がある。さらに、多種多様な果実・果菜類に適用するためには、簡易な表面積算出手法の開発や、ペッパー類などの低比重の中空果菜での付着量補正法などの課題が存在する。

本研究では、グループ MRL を残留データの少ないマイナー作物や、形態の異なる新品種に外挿する際の判断を、簡易に判定する指標や評価ツールを開発することを目的として各種の調査を行った。

本年度は、有毛および無毛キウイ果実等での簡易な表面積計測を行い、その結果を幾何学モデルと比較する表面積調査を実施した。次に、農薬の表面付着特性を把握するための保水量調査および浸漬実験の妥当性を確認するための噴霧実験を実施した。また、農薬の表面付着特性を把握するための保水量データを収集した。さらに、取得した実験結果に基づき、キウ

キウイ果実試料への残留値を予測する簡易な予測モデルを構築し、既存の残留試験データと比較することにより、多様な試験設計、栽培・気象条件下での適用性について考察した。最後に、予測モデルに確率論的手法を適用することで、MRLの算出手法に関する考察を実施した。

B. 研究方法

表面積調査

供試作物

茨城県内の小売店にてニュージーランド産のキウイを以下の2品種を5個ずつ購入し、実験に使用した。

- ・無毛品種：サンゴールド
- ・有毛品種：ヘイワード

また、カキ、カボチャ、ハッサクおよびナツミカンについても、テープ法での表面積を測定した。さらに、カキについてはピール法による表面積も測定した。

B-1-1.装置

- ・ノギス：デジタルノギスカーボンファイバー製 150mm (シンワ製)
- ・画像解析ソフト：Fiji (Image J win-64)

B-1-2.調査方法

キウイ果実の形態調査として、表面積を測定した。果実の長径と短径からモデル式で計算するモデル計算法と、果実の周りにテープを巻きつけ、その巻いたテープの面積を画像解析で測定するテープ法、果実の果皮を剥き、その果皮の面積を画像解析で測定するピール法の3つの方法で調査した。また、個体毎の重量を計測した。

B-1-2-1.モデル計算法による表面積測定

キウイ果実の長径 (L)、短径 1 (W) 及び短径 2 (T) をノギスで測定した。既報^{9),10)}を参考に、測定した長短径から球体、楕円体、回転楕円体の表面積を次式で計算した。

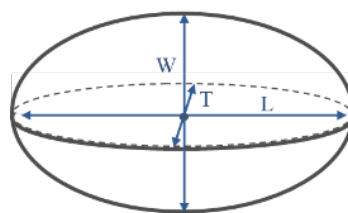
$$\text{球体} = 4\pi \left(\frac{L+T}{4} \right)^2$$

$$\text{楕円体} = 4\pi \left(\frac{\left(\frac{L}{2} \right)^p \left(\frac{W}{2} \right)^p + \left(\frac{W}{2} \right)^p \left(\frac{T}{2} \right)^p + \left(\frac{T}{2} \right)^p \left(\frac{L}{2} \right)^p}{3} \right)^{\frac{1}{p}}$$

$$\text{回転楕円体} = \frac{4\pi d_z^2 + \pi L d_z e \arcsin(e)}{8}$$

$$T < W < L, P = 1.6075,$$

$$d_z = \frac{W+T}{2}, e = \sqrt{1 - \frac{d_z^2}{L^2}}$$



B-1-2-2.テープ法による表面積測定

細長くカットした養生テープを果実に巻き付けた。巻き付けたテープを A4 の白い紙に貼り付け、その紙をスキャンし、PDF ファイルにした。PDF ファイルを画像解析ソフト Fiji (Image J win-64) を用いて解析し、表面積を測定した (付録 1)。

B-1-2-3.ピール法による表面積測定

果実の果皮を剥き、A4 の白い紙に平らになるよう載せて真上から写真を撮影した。その写真を画像解析ソフト Fiji (Image J win-64) を用いて解析し、表面積を測定した (付録 2)。

B-1-2-4.重量面積比の算出

テープ法で測定した表面積を個体重量で除した重量面積比 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) を、各種果実について求めた。

B-2. 噴霧実験

B-2-1.供試作物

表面積調査と同様の有毛と無毛の 2 品種のキウイ果実を供試した。

B-2-2.試薬等

B-2-2-1.供試製剤

- ・アルバリン顆粒水溶剤 (三井化学クロップ&ライフソリューション製)
- ・スプラサイド水和剤 (クミアイ化学工業製)
- ・ロブラール水和剤 (バイエルクロップサイエンス製)
- ・アプロードエース FL(日本農薬製)
- ・アディオオン乳剤 (住友化学製)

詳細な情報は表 1 に示す。

B-2-2-2.標準品

- ・ジノテフラン標準品：純度 99.8% (富士フィルム和光純薬製)
- ・メチダチオン標準品：純度 98.32% (Dr.Ehrenstorfer 製)
- ・(E)-フェンピロキシメート標準品：純度 98.41% (Dr.Ehrenstorfer 製)
- ・イプロジオン標準品：純度 99.25% (Dr.Ehrenstorfer 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)
- ・ペルメトリン標準品：純度 99.73% (Dr.Ehrenstorfer 製)

B-2-2-3.試薬、固相カラム

- ・アセトニトリル、トルエン、メタノール：残留農薬試験用(関東化学製)
- ・メタノール：LC/MS 用 (関東化学製)
- ・酢酸アンモニウム：特級 (関東化学製)
- ・水：PURELAB Flex System (ELGA LabWater 製) で精製した水
- ・ろ過補助剤：Celite No.545 (富士フィルム和光純薬製)
- ・GCB/ NH_2 積層ミニカラム：ENVI-CARB/LC- NH_2 , 500 mg/500 mg/6 mL (シグマアルドリッチジャパン製)

B-2-2-4.噴霧液の調製

噴霧液は噴霧日毎に各製剤の使用法に基づいて希釈した。アルバリン顆粒水溶剤を 1.00 g、スプラサイド水和剤を 0.667 g、ロブラール水和剤を 1.00 g、アプロードエースフロアブルを 1 mL、アディオオン乳剤を 0.5 mL を精密に秤量し、水で 1 L に定容とし、その一部を園芸用スプレーで散布した。なお、指定回数噴霧した際の液量は、その噴霧量の精度と噴霧液濃度の確認を、散布実験毎に実施した。

B-2-2-5.標準溶液の調製

標準原液の調製

ペルメトリン標準原液:標準品 10 mg を精密に量り、20 mL 容全量フラスコに入れた。アセトニトリルを加え、超音波を照射して溶解した後に定容し、これを標準原液 (500 mg/L)とした。ジノテフラン、メチダチオン、フェンピロキシメート、イプロジオン、ブプロフェジンは純度補正して 10 mg になるように量り取り、ペルメトリ

ンと同様の方法で標準原液をそれぞれ調製した。

添加用混合標準溶液の調製

添加用 6 成分混合標準溶液 (2 mg/L) : 標準原液 (500 mg/L) の 1 mL をそれぞれ 50 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(10 mg/L)を調製した。次いで、その 4 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 6 成分混合標準溶液(各 2 mg/L)を調製した。

検量線用混合標準溶液の調製

混合標準溶液(10 mg/L)の 1 mL を 50 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、0.2 mg/L 混合標準溶液を調製した。さらに表 2 に従って希釈し、測定用混合標準溶液を 6 点調製した。メタノール溶液中でイプロジオンが不安定なため、検量線用混合標準溶液は要時調製した。

B-2-2-6.装置

- ・ミキサー : MX-X301 [Panasonic 製]
- ・ホモジナイザー : PT3100 [KINEMATICA AG 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)
LC 部 ; Nexera X2 System [島津製作所製]
MS 部 ; Triple Quad 4500 [AB Sciex 製]
解析ソフト : Analyst (ver. 1.6.2) [AB Sciex 製]

B-2-3.試料の調製

B-2-3-1.分析用試料

ドリフト防止用チャンバー内に、へたが上向きとなるようにキウイ果実を固定したバットを設置し、バットを回転さ

せながら、農薬製剤の希釈液を園芸用スプレーで各 10 mL 噴霧した(付録 3)。その後、常温で 1 晩乾燥させ、各品種 5 個を 1 回処理試料とした(付録 4)。残りの試料に対して噴霧と乾燥を繰り返し、各品種 5 個ずつ 2 回処理試料と 3 回処理試料を作製した。各試料は、乾燥後に個体毎にミキサーで均一化し、分析用試料とした。調製した分析用試料は、均一化後直ちに分析した。また、噴霧試料を上下に重量比で 2 分した分割試料をそれぞれ分割して分析した。

B-2-3-2.精度管理用試料の調製

精度管理用試料は、無処理試料 20.0 g に添加用混合標準溶液 (2 mg/L) 1 mL を添加して、各農薬濃度が 0.1 mg/kg となるように調製した。調製した精度管理用試料と無添加試料を併行分析に使用した。

B-3. 分析

B-3-1.分析対象化合物

検討対象農薬は、既報⁶⁾の浸漬実験データと比較できるように、同一製剤を選択した。これらの農薬は、キウイに登録のある農薬から農薬投下量や物理的・化学的性状の異なるものが選択されている(表 1)。

B-3-2.分析法

B-3-2-1.測定用溶液の調製

本研究の分析対象成分は、公示一斉分析法(LC/MS 一斉試験法 I)を参照して最適化した条件を採用した。⁶⁾ 分析操作を以降に示す。

試料 20.0 g にセライト 5 g を添加後、ア

セトニトリル 50 mL を加え、1 分間ホモジナイズした後、吸引ろ過した。ろ紙上の残留物を容器に戻し、アセトニトリル 20 mL を加え、1 分間ホモジナイズし、吸引ろ過した。アセトニトリル 10 mL でシャフトを洗浄し、洗浄液を吸引ろ過した。得られたろ液を合わせ、アセトニトリルを加えて 100 mL に定容した。アセトニトリル／トルエン (3:1,v/v) 10 mL で前処理した GCB/NH₂ 積層カラムに抽出液を 2 mL (試料 0.4 g) 負荷した。アセトニトリル／トルエン (3:1,v/v) を 20 mL 流下し、全溶出液を分取した。分取した溶出液を減圧濃縮および窒素乾固し、メタノール／水 (1:1,v/v) 10 mL に超音波を照射して溶解したものを測定用溶液とした。測定用溶液を LC-MS/MS に注入し、B-3-2-2. に示した条件に従い測定した。

B-3-2-2. 測定条件

1) LC-MS/MS 操作条件

LC の操作条件

カラム : ACQUITY UPLC BEH C18 (内径 2.1 mm、長さ 100 mm、粒径 1.7 μm)

[Waters 製]

移動相 :

A 液 ; 5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液

B 液 ; 5 mmol/L 酢酸アンモニウム含有メタノール

グラジエント条件 ; A 液 : B 液

90:10 (1min 保持) - (1.1min) - 60:40 (1.2min 保持) - (10.4min) - 5:95 (2.3min 保持)

流量 : 0.3 mL/min

カラム温度 : 40°C

注入量 : 5 μL

MS/MS の操作条件

イオン化法 : ESI 法、正モード

コリジョンガス : 窒素

イオン検出法 : MRM 法

モニタリングイオン : 表 3 参照

B-3-2-3. 検量線の作成

検量線用混合標準溶液を測定して、各分析対象化合物の濃度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、相関係数は ≥ 0.995 となった (図 2)。

B-3-2-4. 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、次式に従い試料における濃度を算出した。

B-3-2-5. 妥当性確認

各品種の無処理試料を用いた分析対象成分の定量限界相当および 0.5 mg/kg 添加試料による回収率の算出結果 (各添加濃度 5 連で実施)、ならびに無処理区試料の測定結果により、採用する分析法の妥当性を確認した。さらに、5 mg/kg または 10 mg/kg 添加の追加回収実験を行い、採用した分析法の妥当性を確認した。

B-3-2-6. 精度管理

適正な分析操作が行われたことを確認するため、精度管理用試料 (無添加試料と 0.1 mg/kg 添加試料を 1 点ずつ) を分析毎に併行分析した。

B-4. データ解析

それぞれの残留濃度、表面積および個体重量から面積付着量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。計算方法は以下に示す。さらに噴霧液濃度 (mg/L) と投下量 (L/ha) で補正し、 $M_{0, \text{norm}}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ in kg a. i./ha) を算出した。

面積付着量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) = 固体重量 (g) $\times$ 残留濃度 (mg/kg) / 表面積 (cm^2)

$M_{0, \text{norm}}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ in kg a. i./ha) =

面積付着量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) / [噴霧液濃度 (mg/L) / 投下量 (L/ha)]

B-5. 保水量調査

B-5-1.供試作物

市販の小売店またはネット販売で購入、もしくは茨城県内で自家栽培した 10 種の果実果菜類を供試した (表 7)。

B-5-2.装置

・電子天秤：XS2002S [Mettler Toledo 製]

B-5-3.保水量測定

果実の果高および果径を計測し、比重が 1 の球体と仮定した表面積を算出した (付録 5、B-1-3 項参照)。果実の重量を計測した後 (W_0)、緩やかな水道水流下で果実を回転させてから重量を計測 (W_1) し、その差から保水量 ($W_1 - W_0$) を求めた。

B-6. 予測モデルの構築、検証および応用

前項の表面積調査および噴霧実験における実験結果に加え、残留試験の試験設計および圃場における環境中変動要因を考慮した簡易な残留値予測モデルを構築

した。予測モデルを用いて実際のキウイー残留試験データと比較することでその性能を検証した。さらに確率論的手法の適用することで残留値の分布を推定し、ケーススタディーとして既存の MRL 計算方法間での比較を行った。

B-6-1.予測モデルの構築

B-6-1-1.モデルの仮定

構築した残留値予測モデルにおけるモデルの仮定とそれらに基づく設計を以下に示す。

はじめに、予測モデルにおける予測残留値は、重量ベースでの理論最大濃度と濃度減衰項の積によって表現されるとした。前者については、まず噴霧実験等で得られた面積付着量が作物毎に固有の値をとるものと仮定し、これを様々な農薬に適用するために投下量で標準化して面積付着量を算出する。これに重量面積比をかけることで重量ベースに変換し、さらに投下量および散布回数をかけ合わせることで実際の試験条件下での理論最大濃度に変換される。

濃度減衰項については、散布間および散布から収穫までの濃度の減衰を一次反応式で近似した。作物体からの減衰要因には、拡散、作物肥大、吸収、移動／流出、揮発、分解があげられるが、本研究では分解および降雨による移動／流出のみを考慮することとした。分解は、アレニウス式に基づき、圃場温度に依存した分解速度として表現した。これにより温度係数を用いて参照温度に変換することができる。また作物体からの降雨移動／流出は、FOCUS Surface Water Scenario¹¹⁾を参考に、

wash-off 係数と積算降水量の積で表現されるとした。

B-6-1-2.モデル式

構築した残留値予測モデルによって算出された予測残留値を、以降 PRL (Predicted Residue Level) と定義する。PRL は以下の式から求められる；

$$PRL = \sum_{i=0}^n C_{0,i} \times \exp\{-(FEXTRC \times RAIN_{n-PHI} + k_{decay} \times PHI)\} \quad (1)$$

$$C_{0,i} = (M_{0,norm} \times App \times R_{A/W}) \times \exp\{-(FEXTRC \times RAIN_i + k_{decay} \times (n-1) \times t)\} \quad (2)$$

ここで $M_{0,norm}$ は面積付着量 [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/(\text{kg a.i./ha})$]の初期値、 $R_{A/W}$ は作物毎の重量面積比 [cm^2/g]、 App は農薬投下量 [kg a.i./ha]、 n は散布回数、 t は散布間隔 [day]、 PHI は最終散布日から収穫日までの日数 [day]、 $FEXTRC$ は wash-off 係数 [cm^{-1}]、 $RAIN$ は積算降水量 [cm]、 k_{decay} は圃場温度 T [$^{\circ}\text{C}$] における分解等による消失速度 [day^{-1}]である。また、添え字の n - PHI は最終散布日から収穫日まで、 i -($i+1$)は i 回目の散布から $i+1$ 回目の散布までの期間をそれぞれ表している。

wash-off 係数 $FEXTRC$ は農薬中有効成分の水溶解度 (*solubility*) [mg/L] を用いて以下の関係式から算出される；¹¹⁾

$$FEXTRC = 0.0160 \times \text{Solubility}^{0.3832} \quad (3)$$

実際の農薬中有効成分の水溶解度は $\mu\text{g/L}$ ~ g/L のオーダーで分布しており、上式の

まま用いると、水溶解度の高い有効成分ほど降雨による移動／流出影響が強くなる。この影響を軽減するため、実際の農薬製剤では水溶解度の高い有効成分には耐雨性が付与されているものとみなし、式 (3) への入力上限値を 0.5 mg/L と設定した。

消失速度 k_{decay} は、実際の残留値に合わせて設定されるフィッティングパラメータとした。最適化された k_{decay} は、圃場温度 T における値とし、以下の式を用いることにより参照温度 T_{ref} (20°C) における農薬中有効成分の半減期 ($DT_{50, ref}$) [day] に変換した；

$$k_{decay} = \frac{\ln(2)}{DT_{50, ref}} \times Q_{10}^{\frac{T-T_{ref}}{10}} \quad (4)$$

ここで、 Q_{10} は温度補正係数であり、既往研究に基づき 1.22 に設定した。¹²⁾

B-6-2.予測モデルの検証

B-6-2-1.キウイーへのパラメータ校正

構築した PRL 予測モデルの検証として、日本国内で実施された有毛品種のキウイー作物残留試験における残留データの再現を試みた。検証にあたり、先ず $M_{0,norm}$ および $R_{A/W}$ パラメータの最適化を行った。

前述の噴霧実験の結果に基づき算出した $M_{0,norm}$ は、 $8.26 \mu\text{g}/\text{cm}^2/(\text{kg a.i./ha})$ であった。しかし、この値を用いて予備的検証を行ったところ、PRL がほとんどの実残留値を過小評価しており、予測パラメータとしては不適切であると判断せざるを得なかった。そのため、本研究では比較対象とした浸漬実験の結果を用いることと

した。浸漬実験では実際の投下量が不明であるため、ここでは、無毛品種での実験結果において、噴霧実験と浸漬実験の面積付着量が同等であったという結果をもとに、両者の投下量は等しいと仮定した。その結果、算出された $M_{0, \text{norm}}$ は $14.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2/(\text{kg a.i.}/\text{ha})$ であり、この値を最終的なインプットパラメータとして採用した。 R_{AW} は、表面積調査におけるテープ法とピール法の平均値として、 $0.95 \text{ cm}^2/\text{g}$ と設定した。

B-6-2-2. スプレッドシート解析

検証には「農薬登録に係る調理加工試験の導入に関する調査事業」における2009～2013年までのデータおよび「農薬登録における作物のグループ化の検討のための試験委託事業」における2014年および2015年のデータを使用した。¹³⁾ 7年間で合計20農薬、3圃場、PHI 1～66の条件下で実施され、検証データは計190である。

検証はMS Excel スプレッドシート上で実施した。まず作物残留試験データから、農薬中有効成分の含有濃度、希釈倍率、散布量、有効成分の水溶解度、圃場における積算降水量、平均気温他、必要事項を入力した。この時、*App* および *FEXTRC* が計算される。次に、入力情報に基づき PRL を計算した。この時、 k_{decay} は仮の値が入力されているため、基本的には実残留値よりも高い値が出力される。PRL と実残留値との乖離を、誤差の二乗和として表し、これを最小とするように k_{decay} をゴールシーク機能で探索した。これによって PRL

の最終的な予測結果が得られた。

同時に、最適化された k_{decay} を、 Q_{10} を用いて $DT_{50, \text{ref}}$ に変換した。

B-6-3. 予測モデルの応用

B-6-3-1. 確率論的解析

検証済み PRL 予測モデルを用いた確率論的解析¹⁴⁾を実施し、モデルパラメータの不確実性および圃場での変動性を考慮した残留値分布の推定を試みた。一連の解析は、オープンソフトウェア R を用いて行った。

前述のスプレッドシート解析を実施した農薬中有効成分から1種選定し、そのパラメータを表8に示した。ここで、不確実性を考慮するパラメータについては、実験誤差や実際の作物残留試験での変動に基づき変動幅を設定した。変動パラメータ空間から重複が生じにくいラテンハイパーキューブサンプリング法を用いて1000組のパラメータセットを作成した。これには R パッケージである {FME} を利用した。この内、変動させた農薬散布日および固定パラメータである散布間隔、散布回数、PHI に基づき、気象データセットから積算降水量と平均気温を計算した。気象データは、スプレッドシート解析を実施した茨城県、山梨県および高知県の観測地点のデータとして、気象庁のホームページから入手した。

以上の処理を経た後、全てのパラメータは R 上で構築された PRL 予測モデルに入力され、対応する PHI の内、その最大値を出力するモンテカルロシミュレーションを行った。1試行で1000個の PRL が

計算され、これを各県で 2009～2015 年までの 7 年間実施した。これにより、合計で 21000 個の PRL が出力された。

B-6-3-2. ケーススタディー

得られた残留分布を用いて MRL 推定に関するケーススタディーを実施した。MRL 推定方法として NAFTA 法と OECD 法を選択した。¹⁵⁾

NAFTA 法では農薬の残留値が対数正規分布に従うと仮定し、適合度検定を用いてフィッティングさせる。適合度検定には、通常 Shapiro-Francia 検定が使用されているが、サンプル数の関係から本解析では Anderson-Darling 検定により実施した。この操作は、R パッケージ{EnviStat}を用いて実施した。MRL は残留値のサンプル数に応じて、次のいずれかとして採用される；①95 パーセンタイル値の信頼上限値、②99 パーセンタイル値、③ $3.9 \times$ 中央値の信頼上限値。ここで③については $n < 15$ の時に使用されるため、本解析では参考値として算出し、最終的な MRL は①および②の内より小さい方の値を採用した。

OECD 法は特定の分布に基づかない方法であり、残留値のサンプル数が十分あり ($n > 3$)、LOQ 未満データではない場合、以下の 3 つの指標から最大値が MRL として採用される；①作物残留試験で得られた残留値のうち最も大きい値 (HR)、②平均値 $+ 4 \times$ 標準偏差、③ $3 \times$ 平均値 $\times$ 補正係数 (CF)。計算は OECD Calculator を使用した。供試データは、OECD Calculator の入力データの上限が 200 個までになっ

ており、得られた残留分布から R の組み込み関数を用いてサブサンプリングした。

C. D. 結果および考察

C-1. 表面積計測法の比較

C-1-1. キウイ

キウイ果実を用いた果径および表面積の調査結果を表 4 に示す。長径(L)、短径 1(W)および短径 2(T)のそれぞれの平均値は、無毛品種で 78.1 mm、56.1mm、52.9mm、有毛品種では 68.4 mm、55.6mm、51.8mm であった。無毛品種および有毛品種の短径 1 と短径 2 の長さは 3～4mm 程度の差であり、やや扁平した形であった。また、有毛品種と比較して無毛品種の方がひと回り大きいサイズだった。

計測結果より得られた球体、楕円体および回転楕円体モデルによる表面積の平均値は、無毛品種で 135 cm²、121 cm²、121 cm²、有毛品種で 114 cm²、108 cm²、108 cm² であった。また、テープ法およびピール法による表面積の平均値は、無毛品種で 129 cm² および 128 cm²、有毛品種で 114 cm² および 115 cm² であった。テープ法とピール法による表面積は同等の結果であったため、テープ法による表面積を実測値とし、モデル計算による表面積の結果と比較した。実測値との平均誤差は無毛品種、有毛品種ともに全てのモデルで平均誤差は 5～7% であった。無毛品種および有毛品種は楕円体に近い形をしていたが、どのモデルの評価においても大きな誤差は生じないことを確認した(図 1)。

テープ法で計測した表面積で重量面積

比を算出した。重量面積比は無毛品種で $0.91\text{cm}^2/\text{g}$ 、有毛品種で $0.94\text{cm}^2/\text{g}$ であった。個体サイズは、無毛品種の方が大きかったため、重量面積比は低くなった。

C-1-2.カキ

最も扁平率（果高／果径）が高かったのは、カキの 153%であり、調査対象の内では球体からの乖離の大きい作物である（表 7）。ピール法またはテープ法で計測したカキの表面積は、それぞれ 199 および 190cm^2 であり、これらの値は、比重を 1 と仮定して完全な球体として求めた表面積 174cm^2 に比較して 1.1 倍であった。従って、凸凹の無い果実では、扁平率 150%程度までは、球体近似法で求めた比表面積での精度は 10%程度の誤差範囲であることを確認した。

C-2. 噴霧実験

C-2-1.分析法の妥当性確認

無処理試料の分析結果はすべて定量限界未満であり、ペルメトリン以外の分析対象成分の保持時間に妨害ピークは認められなかった（図 3～8）。ペルメトリンは、保持時間のすぐ後ろに妨害ピークが確認されたが、妨害ピークを拾わないようベースラインを引いて定量した。また、全ての濃度で全分析対象成分の平均回収率は 75～110%であり、それら RSDr は 9%以下であり、分析法の妥当性を確認した（表 5）。精度管理試料の添加回収試料の回収率はすべて 70%以上で、また無処理試料の選択性は良好であり、分析法に問題はなかった。

C-2-2.分析結果

噴霧実験の分析結果を表 6 および図 9 に示す。投下量および噴霧回数が多くなるにつれ、残留濃度および面積付着量は上昇した。面積付着量を噴霧液濃度と投下量で補正して $M_{0, \text{norm}}$ を算出したところ、無毛および有毛品種キウイーにおいて全農薬で処理回数毎に同等な値となった。また、無毛品種よりも有毛品種の方が 2 倍程度、農薬付着量が多いことを確認した。これらの結果より、農薬の付着特性は農薬の種類に関係なく、作物種固有のものであると考えられた。

C-2-3.浸漬実験との比較

本実験の噴霧実験の面積当たり付着量と既報のキウイー浸漬実験結果を比較した（図 10）。無毛品種では噴霧実験と浸漬実験に付着量の差はなかったが、有毛品種では浸漬実験の方が噴霧実験よりも 2 倍程度付着量が多く、表面性状の違いで処理条件によって付着量に差が生じることが確認された。

C-2-4.果実表面での農薬付着量の分布

噴霧処理した果実試料の乾燥状況を観察した結果、果実の上部から順次乾燥し、底部は比較的長く湿潤状態が保たれていた。そこで、噴霧試料を上・下に 2 分割した場合の果実表面への農薬付着量を測定した。上部と底部での補正した付着量を図 11 に示す。その結果、底部の果実表面に付着した農薬量の方が、上部での付着量より明らかに高かった（1.6 または 1.9 倍）。この結果から、噴霧処理においても、

浸漬実験と同様に、農薬が果実表面全体に均一に付着していないことを確認した。

C-2-5.噴霧実験の考察

噴霧には園芸用スプレーを用いたが、2回目の噴霧時に噴出口が根詰まりを起こし、新しいスプレーと交換した影響で、2回目の噴霧時は1回目よりも霧状となり、農薬の付着量が低かった。また、噴霧実験と浸漬実験で有毛品種の付着量に大きな差があった。この原因としては、浸漬実験との供試試料の差（大きさの違い、収穫時期に応じた表面性状の違い）が影響した結果であるとも考えられる。繰り返し噴霧実験における液滴の大きさや噴霧圧などを調製して統一することや、試料条件を統一した浸漬実験結果との再現性確認が、将来的な課題である。

C-3. 保水量調査

C-3-1.同一グループ内での比較

供試した10種の果実・果菜類の表面積測定結果を表7に示す。そして既往の研究成果を加えた全21種の果実表面への付着水分量の調査結果を図12に示す。

今回の調査で最も表面積当たりの保水量が多かったのはパイナップルで 27.9 mg/cm^2 であった。パイナップルの果実（花冠は除く）は水中に沈降するにもかかわらず、比重の算出結果は0.94であった。これらの結果は、当該果実の鱗状の特有の果皮に由来するものと考えられた。

同一作物グループに大分類される作物¹⁶⁾の中で最も表面付着水量の差が大きいのは、ウリ科果菜類で、最大差は4.7

（ネット系メロン $9.8 \div$ 非ネット系メロン 2.1）であった。カボチャでの表面付着水量は、それらの中間であり、スイカでの値は、非ネット系メロンと同等であった。

6種の柑橘類での最大差は2.7（ナツミカン $8.5 \div$ グレープフルーツ 3.1）であった。なお、グレープフルーツは、調査対象とした果実・果菜の中で最も比重が低い0.76であったことから、実濃度を推定する際には、必要に応じて30%程度高くなることを考慮する必要があることが確認された。

4種の仁果類での最大差は2.3（ビワ 8.2 $\div$ リンゴ 3.6）であった。このグループ内では、有毛果皮での保水力が高い傾向を確認した。

C-3-2.保水量計測結果の再現性

流水前後の重量計測値の再現性を確認するため、ハッサク、ナツミカン、有毛および無毛品種キウイーについては、計測日または異なる作業者による計測を実施した（5連の計測を3セット）。その再現性確認結果を図13に示す。

5連の計測値内の相対標準偏差は5～29%の変動幅であった。連続して計測した場合の変動要因としては、操作状況の差異や、果実の個体差などが想定される。この変動幅は、1個体の果実に1gの水が保持され、水1滴の重さを50mgとした場合、水1滴が落ちるか留まるかで5%の差が生じることを考えると、想定範囲内である。なお、本調査では、計測値の棄却はせずに全ての計測値を採用して試験成績を取りまとめた。

3セットの平均計測値の相対標準偏差

は 2~8% (ナツミカン~ハッサク) の範囲であった。この変動要因としては、作業者間の差や、水道水の流速差等の影響が想定される。この結果から、5 連計測の平均値として求めた保水量は、簡易指標値としての適用に、問題の無い変動範囲となることを確認した。

C-4. 予測モデルによる検証結果

C-4-1.PRL の予測精度

PRL と実残留値を 1:1 でプロットしたものを図 14 に示す。両者の決定係数 R^2 は 0.995、RMSE (Root Mean Squared Error) は 0.35 と概ね良好な再現結果であったことを確認した。一方で、 $k_{\text{decay}}=0$ として実測値を過小評価していたデータ数は 33 点であり、全体の約 17%を占めていた。過小評価となる要因については継続して調査が必要であるが、実験的に得られた $M_{0,\text{norm}}$ および $R_{A/W}$ が実残留値の予測に有用であることが確認された。特に、 $R_{A/W}$ は作物グループ内での残留値外挿可否を判定する指標となることが FAO のレポート¹⁷⁾ 内で言及されている。そのため、 $R_{A/W}$ は本研究の目的を遂行する上で、最も重要なパラメータであるといえる。今後、他作物や品種間差等、より網羅的にデータが取得できるよう実験方法の改良が期待される。今回解析に使用した $M_{0,\text{norm}}$ は、噴霧実験結果から直接導出された値では十分な予測精度を得ることができなかった。本解析結果から、噴霧実験で得られた面積付着量は、実残留値を予測するうえで過小評価につながることを示唆された。そのため、今後より多様な作物で可能な

限り面積付着量を得ることが望ましいが、まずは実験手法の最適化が求められると考えられる。

保水量調査の結果より、 $M_{0,\text{norm}}$ と保水量との間に相関関係が見いだされていることが予備的にわかってきている。 $M_{0,\text{norm}}$ を $R_{A/W}$ と同様に網羅的に求めることは現実的ではないため、今後は保水量調査を実施した作物で $M_{0,\text{norm}}$ を求め、保水量との関係式を構築することにより $M_{0,\text{norm}}$ が未知の作物に対して保水量から推定できることが期待される。

C-4-2.作物体中半減期

PRL 予測モデルによる解析により、参照温度 T_{ref} (20°C) における農薬中有効成分の半減期 ($DT_{50,\text{ref}}$) を算出した。前述の通り、33 点のデータについては $k_{\text{decay}}=0$ で実残留値を過小評価したため $DT_{50,\text{ref}}$ は推定不能であり、また $DT_{50,\text{ref}} > 360 \text{ day}$ となるものについても解析から除外した。その結果、20 種の有効成分について合計で 153 点の $DT_{50,\text{ref}}$ が推定された。

全データの推移をヒストグラムとして図 15 に、各有効成分のバラツキを図 16 に平均値プロットとしてそれぞれ示す。各有効成分の $DT_{50,\text{ref}}$ は、幾何平均値として 6.2~173 day の範囲で算出された。2.5 および 97.5 パーセンタイル値として表現した $DT_{50,\text{ref}}$ の変動幅は、幾何平均値の 10 倍上になるものあり、現状としては不確実性が非常に高いデータであることが示唆された。

$DT_{50,\text{ref}}$ の推定精度はまた、降雨による移動/流出およびその他の減衰要因にも

左右される。前者について、今回の解析では、水溶解度の設定上限値をエキスパートジャッジとして設定した。農薬製剤の耐雨性は、個々で異なり、農薬中有効成分の物理的・化学的パラメータで一意に決まるものではない。そのため、*FEXTRC* の設定根拠についても、引き続き文献調査等を通じ、妥当な設定根拠を見出す必要がある。その他の減衰要因として指摘されるのが、作物肥大に伴う希釈効果である。キウイの肥大成長は、単一 S 字曲線で表現されることが報告されている。¹⁸⁾ これに従うと、解析対象とした残留試験データの大半は、8 月下旬～9 月にかけて農薬が散布されており、肥大成長が終了した果実熟実期のものであった。そのため、解析においては肥大成長による希釈効果は考慮しなかった。一方で、実際の作物残留試験では、肥大時期に処理される試験設計もあることから、今後は作物肥大希釈影響を取り入れた PRL 予測モデルに改良する必要があると考えられる。

346 農薬、183 作物種を集計した既往の文献値¹⁹⁾では、 DT_{50} の幾何平均値は 0.6～29 day と報告されており、本解析結果と比較すると、 $DT_{50, ref}$ はやや長い傾向にあった。これは PRL 予測モデルにより降雨による移動／流出影響が分離されているためと考えられ、本解析によって得られた $DT_{50, ref}$ の方が、より農薬中有効成分の分解に特化した情報になっているものと考えられる。こうした指標をデータとして蓄積していくことにより、 $DT_{50, ref}$ を機械学習等のモデルで予測するためのデータベースが副次的に作成可能であること

も、本モデル解析における大きな利点であると考えられる。

C-4-3.確率論的解析結果

C-4-3-1.各県の残留値分布の変動性

ラテンハイパーキューブ法で生成した変動パラメータに基づき算出された、各県における積算降水量および平均気温の推移を図 17 に示す。積算降水量は高知県も多く、平均気温は山梨県が最も高い傾向にあった。また供試した農薬の散布回数は 5 回であり、PHI 7 も考慮すると、最長で 42 日の期間を反映するため、比較的長期の計算結果となっている。

次に、モンテカルロシミュレーションによって計算された各県の PRL (1000 回／年×7 年 = 7000 点) の密度分布を図 18 に示す。分布形状は正規分布のような左右対称のベル型であった。また積算降水量の多かった高知県における残留分布が、他 2 県と比較すると低残留値側に集中していた。この結果から、キウイのような露地栽培での作物残留試験では、降雨による移動／流出が残留分布の形状に大きな影響を及ぼすことが示唆された。

C-4-3-2.MRL 推定結果

NAFTA 法にもとづき、得られた全ての PRL の残留値分布を適合度検定により対数正規分布に当てはめた結果を図 19 に示す。残留値分布は $p < 0.05$ で対数正規分布に適合した。この結果より、①95 パーセンタイル値の信頼上限値 0.238 mg/kg、②99 パーセンタイル値 0.265 mg/kg、③3.9 × 中央値の信頼上限値 0.702 mg/kg とな

り、①と②の最小値である①の 0.238 mg/kg が MRL として採用された。

OECD Calculator による計算の結果、① HR 0.269 mg/kg、② 平均値 + 4 × 標準偏差 0.302 mg/kg、③ $3 \times \text{平均値} \times \text{CF}$ 0.564 mg/kg となり、MRL としては③の 0.564 mg/kg が採用された。

通常、残留値分布として対数正規分布を仮定した場合、その平均値は低残留値側に位置し、高残留値側に分布の裾が広がった正の歪度を持つ形状になることが予想される。本解析で得られた残留値分布の、対数正規分布としての歪度は 0.25 と 0 に近く、より正規分布に近いものであった。この場合、NAFTA 法、OECD 法ともに③の計算値は他の指標よりも高くなる。採用された両者の推定値を比較すると、OECD 法による算出された値がより低値になることが示唆された。

C-5. 今後の課題と研究予定

C-5-1. 果実表面積の計測法

球体としての仮定が困難な異形果実の表面積計測法としての応用を想定して、ピール法とテープ法を検討したが、いずれの方法も軟弱果皮への適用性に技術的な困難さが確認されたことから、次年度は 3D スキャナーでの表面積解析を検討する。

C-5-2. 浸漬実験と保水量計測

散布液の果実の浸漬実験は、圃場試験より簡易であるが、分析実務が必要となることから、単純な重量計測法での保水量での迅速・簡易評価法を、グループ MRL 外挿時の第 1 段階として活用されることが期

待される。なお、本調査では各種の果実表面性状を同次元で比較するために、単位面積当たりの付着量として評価している点に留意する必要がある。即ち、グループ MRL 外挿可否は、個体重量ならびに表面積で換算して mg/kg 単位の MRL 予測値（濃度、重量比）とする必要がある。

C-5-3. 簡易指標値の活用

前述した簡易指標値を、各グループの代表作物と比較する際には、各代表作物との差が 5 倍以下であることが目安とし想定される。³⁾ その際、個別の簡易指標値は、互いに積算されることに考慮する必要がある。特に、相乗効果が想定される場合には、十分に慎重に評価する必要性がある。

C-5-4. 予測モデルの活用

簡易指標値によるグループ MRL の外挿判断で慎重に判断する必要性が示唆された際には、予測モデルの活用が期待される。特に、簡易指標値は初期残留レベルの比較予測であることから、実際の農薬使用条件（PHI 等）に即した評価が期待される。今後は、より多様な作物で本解析を適用し、その有効性を検証していく。

E. 研究発表

1. 論文発表

無し

2. 学会発表

Kazuaki Iijima, Shinobu Hikino, Kei Kondo, Tomonari Yajima, Yoshiki Wakasone and Watanabe Takahiro: Relationship between surface

properties of fruits and residue levels of pesticides by foliage pesticide applications, 59th North American Chemical Residue Workshop, 2023, 7.23

土橋 ひかり, 近藤 圭, 飯島 和昭, 渡邊 敬浩: 農薬の付着特性を考慮した残留濃度予測モデル構築に関する研究 第1報: 形態調査と噴霧実験によるキウイの農薬付着特性の解析, 日本農薬学会第49回大会, 2024, 3.16

近藤 圭, 土橋 ひかり, 飯島 和昭, 渡邊 敬浩: 農薬の付着特性を考慮した残留濃度予測モデル構築に関する研究 第2報: キウイにおける予測モデルの検証と応用, 日本農薬学会第49回大会, 2024, 3.16

表 1 分析対象農薬

製剤	有効成分	有効成分 含有率	希釈 倍率	噴霧液濃度 (mg/L)	log Pow
アルバリン顆粒水溶剤	ジノテフラン	20%	1000	200	-0.549
スプラサイド水和剤	メチダチオン	36%	1500	240	2.2
ロブラール水和剤	イプロジオン	50%	1000	500	3.0
アプロードエース	ブプロフェジン	20%	1000	200	4.93
フロアブル	フェンピロキシメート	4%		40	5.01
アディオン乳剤	ペルメトリン	20%	2000	100	6.1

[cGAP に基づいて希釈]

表 2 測定用混合標準溶液の調製

名称	調製濃度 (mg/L)	使用溶液	使用量 (mL)	定容量 (mL)
標準溶液 A	0.008	0.2 mg/L	2	50
標準溶液 B	0.004	標準溶液 A	10	20
標準溶液 C	0.002	標準溶液 A	5	20
標準溶液 D	0.0008	標準溶液 A	2	20
標準溶液 E	0.0004	標準溶液 A	1	20
標準溶液 F	0.0001	標準溶液 C	1	20

[調製溶媒：メタノール／水(1:1)]

表 3 質量分析計の条件設定

分析対象物質	プリカーサー イオン (m/z)	プロダクト イオン (m/z)	DP (V)	CE (V)	CXP (V)	保持時間 (min)
ジノテフラン	203.2	129.2	32	15	6	3.1
メチダチオン	302.9	145.1	41	15	6	8.8
イプロジオン	330.1	245.0	76	23	14	11.0
ブプロフェジン	306.2	201.1	46	17	6	13.0
フェンピロキシメート	422.2	366.3	46	23	6	13.7
ペルメトリン	408.2	183.1	56	29	10	14.7

DP: Declustering Potential, CE: Collision Energy, CXP: Collision Cell Exit Potential

表 4 果径および表面積

無毛品種 (ゴールド)		a	b	c	d	e	平均	SD	RSD
果径 (mm)	長径 (L)	78.7	75.4	81.8	77.2	77.1	78.1	2.2	3%
	短径 1 (W)	54.1	57.0	58.5	57.1	53.9	56.1	1.8	3%
	短径 2 (T)	51.6	55.0	53.6	53.0	51.5	52.9	1.3	2%
表面積 (cm ²)	テープ法	131	122	138	132	122	129	6.2	5%
	ピール法	120	128	133	135	122	128	6.0	5%
	球体モデル	133	134	144	133	130	135	4.8	4%
	楕円体モデル	118	122	130	122	115	121	5.1	4%
	回転楕円体モデル	118	122	130	122	115	121	5.1	4%
有毛品種 (グリーン)		a	b	c	d	e	平均	SD	RSD
果径 (mm)	長径 (L)	72.3	69.7	69.9	61.2	68.9	68.4	3.8	6%
	短径 1 (W)	54.6	56.6	57.5	54.1	55.3	55.6	1.3	2%
	短径 2 (T)	51.9	52.3	49.3	52.8	52.8	51.8	1.3	2%
表面積 (cm ²)	テープ法	109	116	118	116	110	114	3.4	3%
	ピール法	115	116	121	112	111	115	3.4	3%
	球体モデル	121	117	112	102	116	114	6.5	6%
	楕円体モデル	111	111	108	98.5	109	108	4.6	4%
	回転楕円体モデル	111	111	108	98.5	109	108	4.6	4%

表 5 回収率の算出結果

添加濃度 (mg/kg)	回収率 (%)	平均回収率 (%)	SD	RSDr (%)
ジノテフラン				
0.01	89, 88, 84, 83, 72	83	6.8	8
0.5	95, 94, 93, 90, 90	92	2.3	3
5	108, 107, 102, 101, 96	103	4.9	5
メチダチオン				
0.01	109, 102, 94, 93, 90	98	7.8	8
0.5	95, 94, 93, 93, 93	94	0.9	1
10	105, 102, 100, 95, 94	99	4.7	5
イプロジオン				
0.01	108, 106, 102, 100, 86	100	8.6	9
0.5	95, 92, 92, 86, 83	90	4.9	5
10	100, 97, 95, 94, 81	93	7.3	8
ブプロフェジン				
0.01	117, 116, 108, 104, 104	110	6.3	6
0.5	103, 101, 98, 96, 94	98	3.6	4
5	102, 101, 99, 95, 94	98	3.6	4
フェンピロキシメート				
0.01	109, 100, 96, 93, 89	97	7.6	8
0.5	97, 96, 94, 92, 85	93	4.8	5
5	105, 104, 102, 100, 92	101	5.2	5
ペルメトリン				
0.01	120, 108, 107, 107, 103	109	6.4	6
0.5	82, 78, 74, 73, 70	75	4.7	6
5	95, 88, 88, 83, 79	87	6.0	7

SD：標準偏差 RSDr：併行相対標準偏差

各添加濃度について無毛品種 3 点、有毛品種 2 点を分析

表 6 噴霧実験結果

		噴霧 回数	フェンピ [®] ロ キシメート	ペ [®] ルメ トリン	ジ [®] ノテ フラン	ブ [®] フ [®] ロ フェジ [®] ン	メ [®] タ [®] チオン	イ [®] フ [®] ロ ジ [®] オン
噴霧液	理論濃度 (mg/L)	—	40.0	100	200	200	240	500
	実測濃度 (mg/L)	1	39.7	92.8	221	203	245	466
		2	42.1	94.4	244	196	248	399
		3	40.9	80.9	225	190	246	414
無毛品種 (ゴールド)	残留濃度 (mg/kg)	1	0.11	0.22	0.66	0.46	0.79	1.08
		2	0.17	0.31	1.03	0.70	1.10	1.66
		3	0.38	0.72	1.93	1.49	2.37	2.96
	付着量 (μg)	1	16.1	32.7	97.5	67.8	117	161
		2	25.9	47.8	157	106	168	253
		3	57.2	108	290	224	357	445
	面積付着 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1	0.12	0.25	0.75	0.52	0.90	1.23
		2	0.20	0.36	1.18	0.80	1.26	1.91
		3	0.41	0.78	2.11	1.62	2.59	3.23
	$M_0\text{norm}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ in kg a.i./ha)	1	2.75	2.40	3.00	2.27	3.24	2.34
		2	4.82	4.07	5.20	4.01	5.46	4.26
		3	7.78	6.63	7.87	6.42	8.53	6.47
有毛品種 (グリーン)	残留濃度 (mg/kg)	1	0.22	0.44	1.33	0.90	1.41	2.18
		2	0.39	0.64	2.28	1.57	2.34	3.58
		3	0.80	1.41	4.30	3.06	4.77	6.25
	付着量 (μg)	1	23.2	46.9	141	95.7	149	231
		2	40.4	66.4	236	162	242	371
		3	81.4	144	439	313	488	637
	面積付着 量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	1	0.24	0.48	1.45	0.98	1.54	2.38
		2	0.40	0.66	2.34	1.61	2.40	3.68
		3	0.85	1.51	4.61	3.28	5.12	6.69
	$M_0\text{norm}$ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$ in kg a.i./ha)	1	5.33	4.60	5.80	4.29	5.55	4.52
		2	9.57	7.65	10.2	7.78	9.77	8.21
		3	15.7	12.6	16.0	12.7	15.8	12.8

表7. 果実・果菜類の表面積測定結果

試料	品種	産地	平均個体重量, g	比重	果高 cm	果径 cm	扁平率 ^a %	表面積, cm ²		作物 グループ
								球体近似 ^b	ピール法	
非ネット系メロン	プリンス	茨城県	801	0.94	12.1	10.9	111%	416	—	ウリ科
グレープフルーツ	ルビー	南アフリカ	391	0.76	9.71	9.42	103%	258	—	柑橘
オレンジ	ネーブル	アメリカ	159	0.94	6.95	6.81	102%	142	—	柑橘
カボチャ	みやこ	北海道	817	0.79	9.75	13.4	138%	422	—	ウリ科
レモン	不明	南アフリカ	120	0.93	8.08	5.78	140%	117	—	柑橘
ハッサク	不明	千葉県	426	0.81	8.21	10.2	124%	274	—	柑橘
ナツミカン	不明	茨城県	331	0.83	7.81	9.63	123%	231	—	柑橘
カキ	刀根早生	奈良県	216	0.98	5.20	7.95	153%	174	199	—
パイナップル	スィーティ	フィリピン	789	0.94	12.5	10.2	123%	413	—	—
無毛品種・キウイ	ルビー	ニュージーランド	67.3	—	—	—	—	80.0	—	—

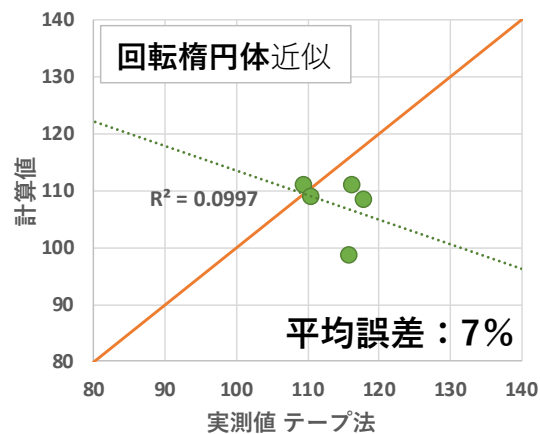
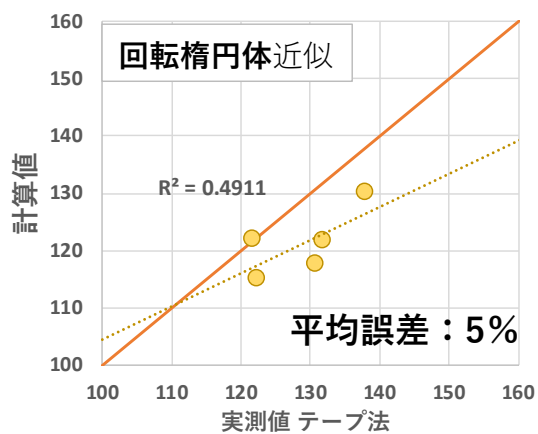
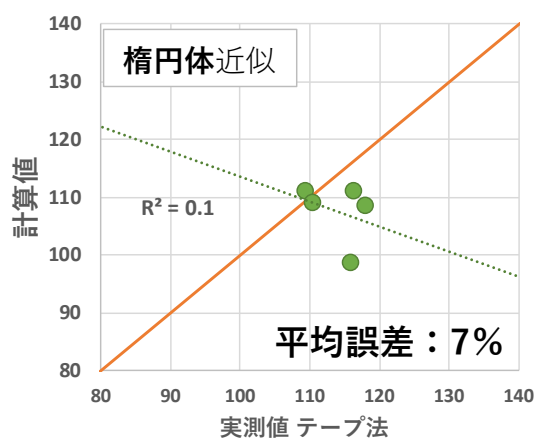
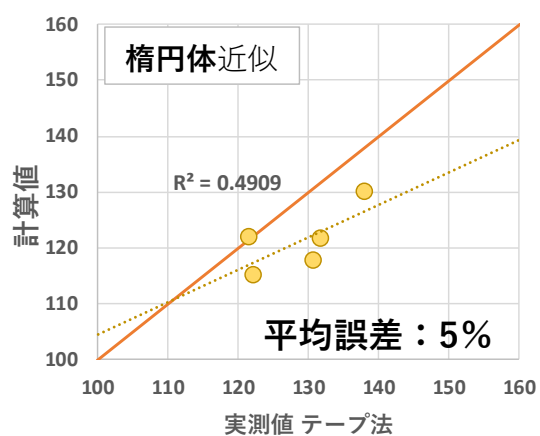
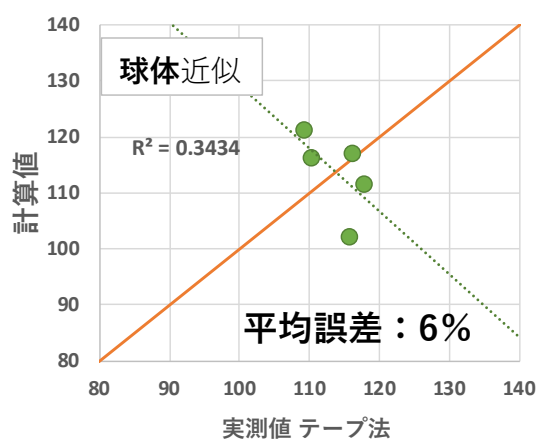
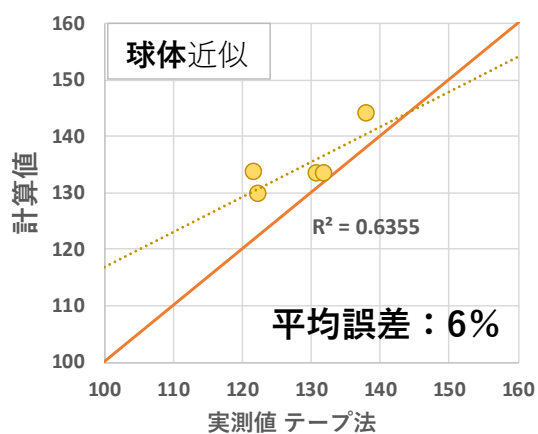
5個体の平均値 ^a 扁平率(%) = 果高÷果径×100

^b 球体近似法での表面積 (S) = $4\pi r^2$, 半径 (cm): r = (果高+果径)÷2)

表 8 確率論的解析における PRL 予測モデルのパラメータ

パラメータ	デフォルト値	変動幅
面積付着量 $M_{0,norm}$ [$\mu\text{g}/\text{cm}^2/(\text{kg a.i.}/\text{ha})$]	14.1	11.7–18.2
重量面積比 $R_{A/W}$ [cm^2/g]	0.95	0.90–1.00
処理量 $AppR$ [L]	350 ^a , 352 ^b , 373 ^c ,	300–400
散布日 Day	9/22 ^a , 9/29 ^b , 10/14 ^c	9/1–9/30
半減期 $DT_{50,ref}$ [day]	72.5	64.8–124
農薬濃度 [%]	1.4	—
希釈倍率 [倍]	1500	—
処理回数 n	5	—
処理間隔 t [day]	7	—
PHI [day]	1, 7, 14	—
水溶解度 $solubility$ [mg/L]	0.08	—

^a 茨城県のデータ, ^b 山梨県のデータ, ^c 高知県のデータ



● ゴールド種 ● グリーン種

図1 キウィー果実でのテープ法とモデル計算による表面積の比較

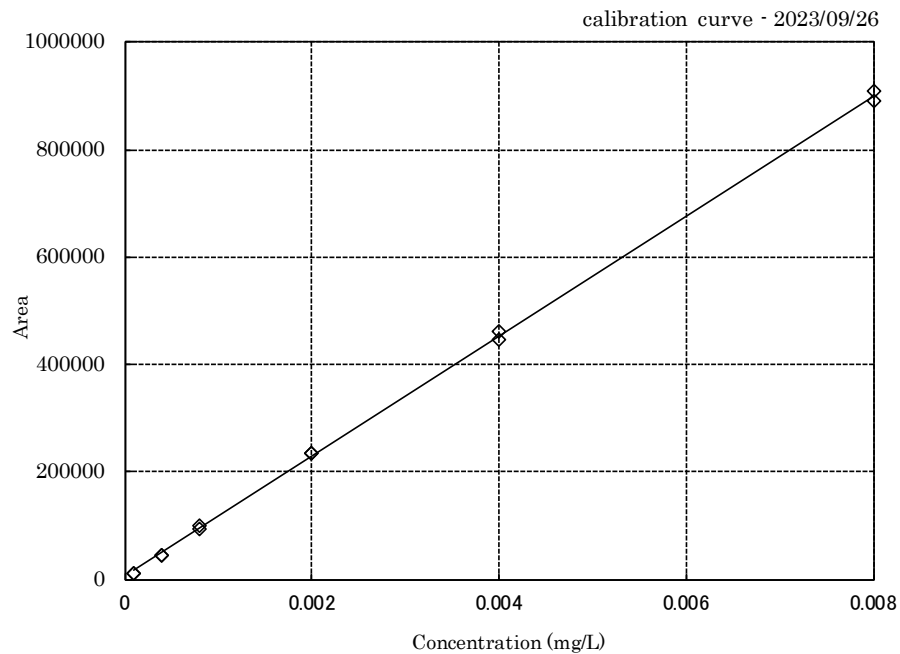
ジノデフラン

calibration curve --- 2023/09/26

Dinotefuran

$$y = 112045565 x + 4648$$

$$r = 0.99980$$



メチダチオン

calibration curve --- 2023/09/26

Methidation

$$y = 125820784 x + 2777$$

$$r = 0.99813$$

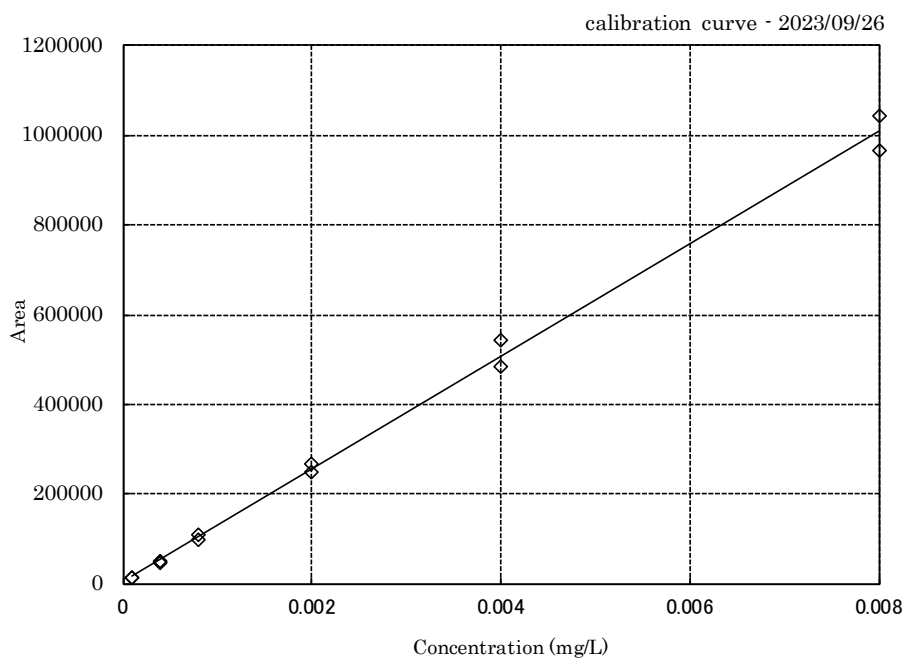


図 2 検量線の一例

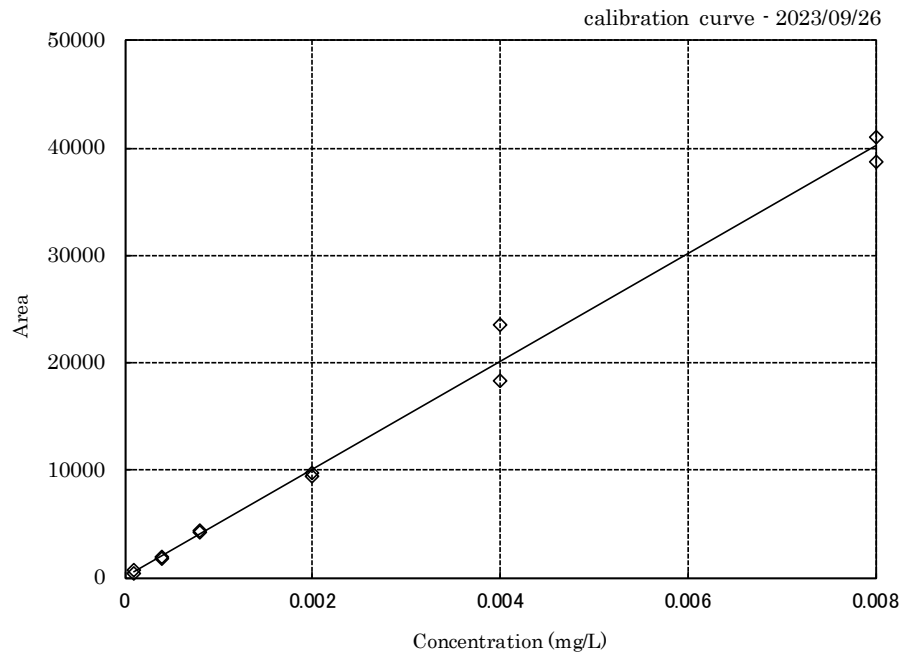
イプロジオン

calibration curve --- 2023/09/26

Iprodione

$$y = 5016211 x + 74$$

$$r = 0.99596$$



ブプロフェジン

calibration curve --- 2023/09/26

Bupropion

$$y = 459994412 x - 2765$$

$$r = 0.99964$$

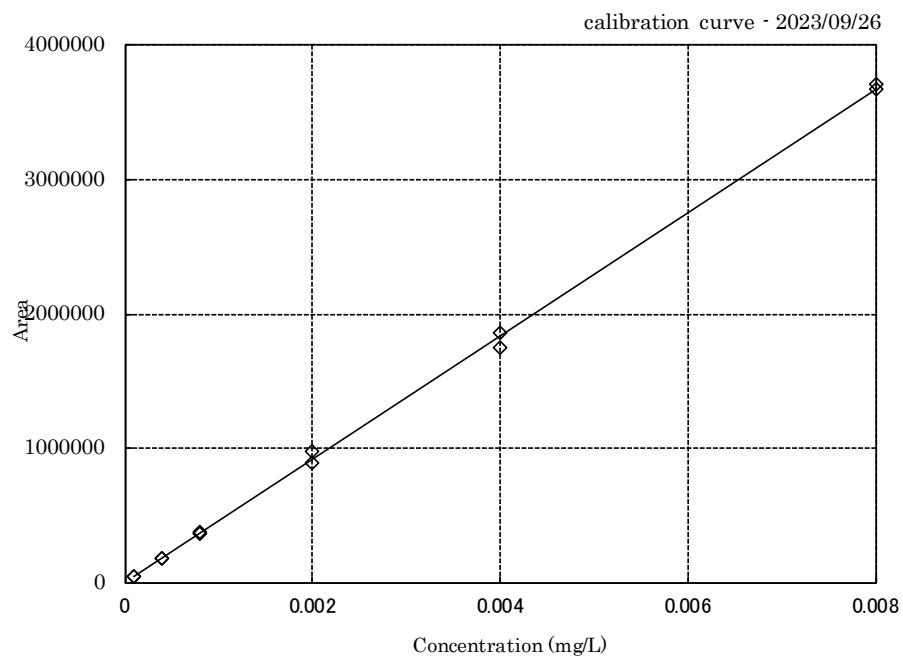


図 2. 検量線の一例 (続き)

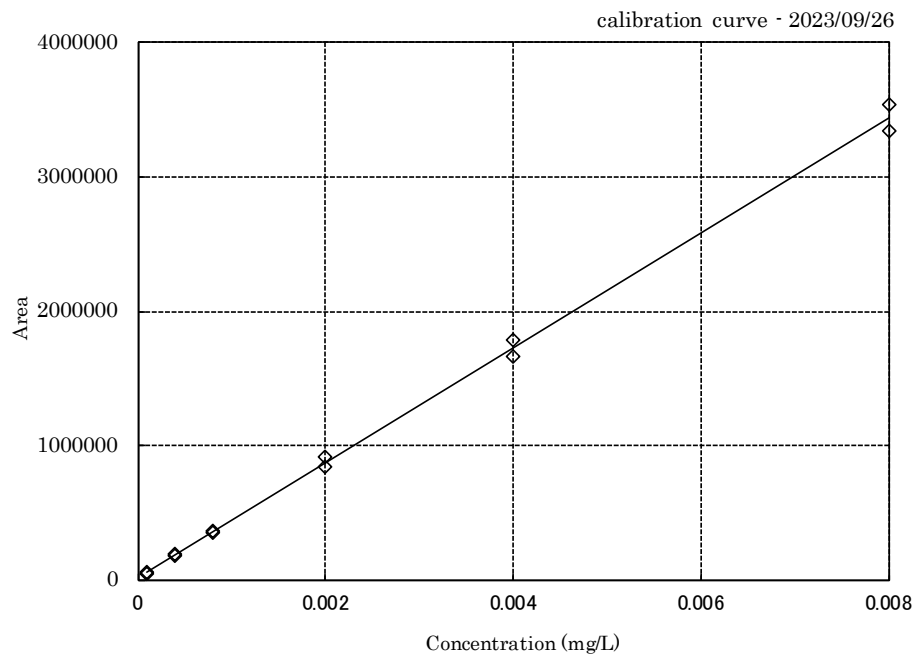
フェンピロキシメート

calibration curve --- 2023/09/26

Fenpyroximate

$$y = 428179040 x + 13147$$

$$r = 0.99915$$



ペルメトリン

calibration curve --- 2023/09/26

Permethrin

$$y = 34769870 x + 2471$$

$$r = 0.99907$$

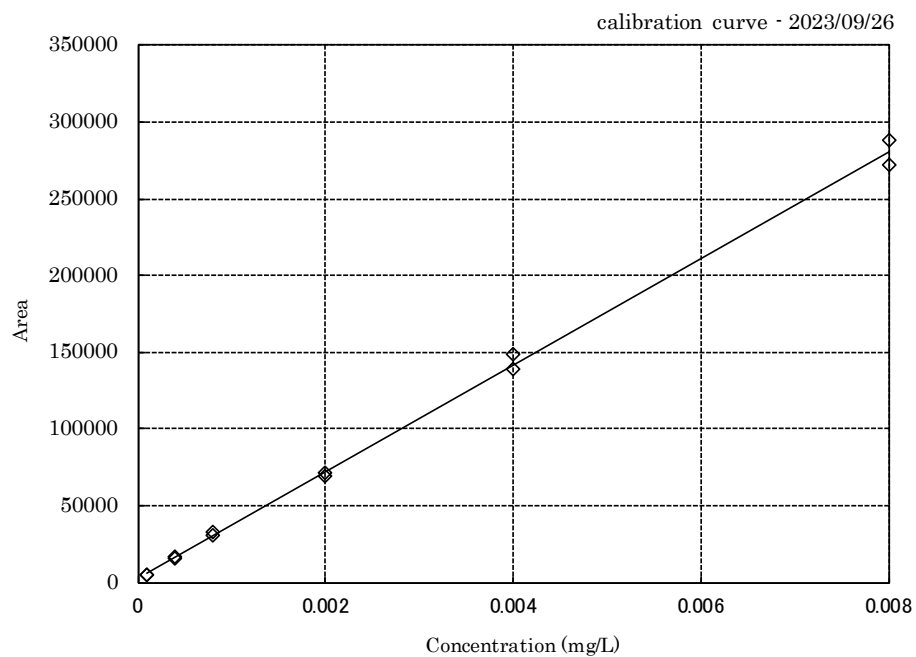
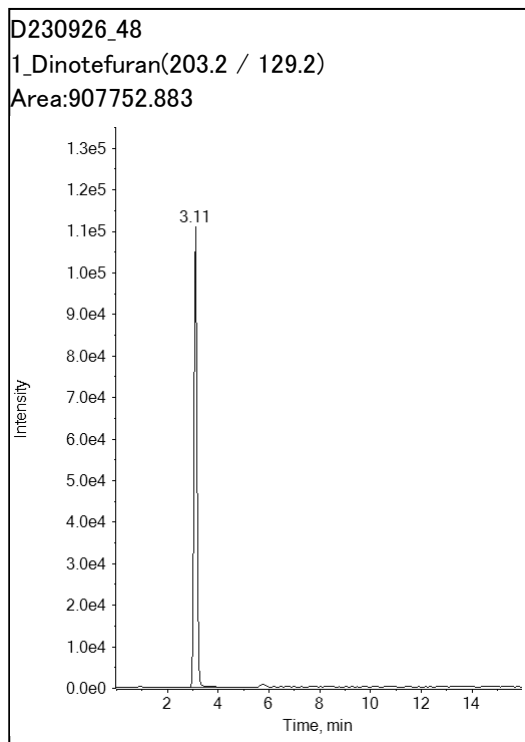
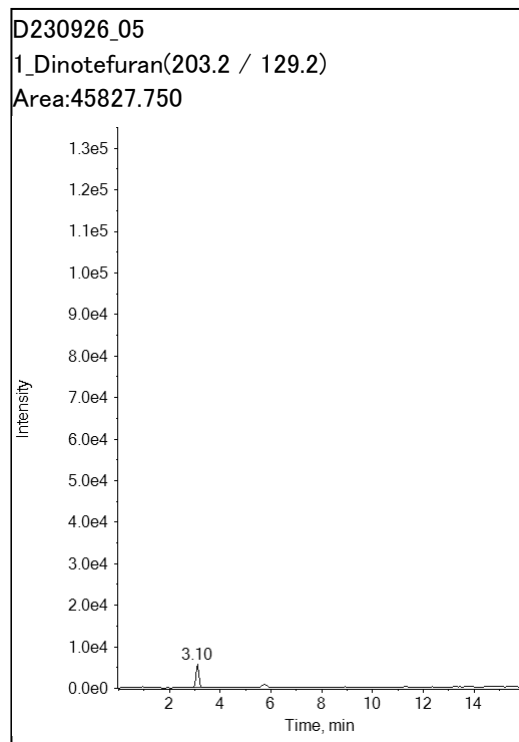


図 2. 検量線の一例 (続き)

標準溶液 0.008 mg/L

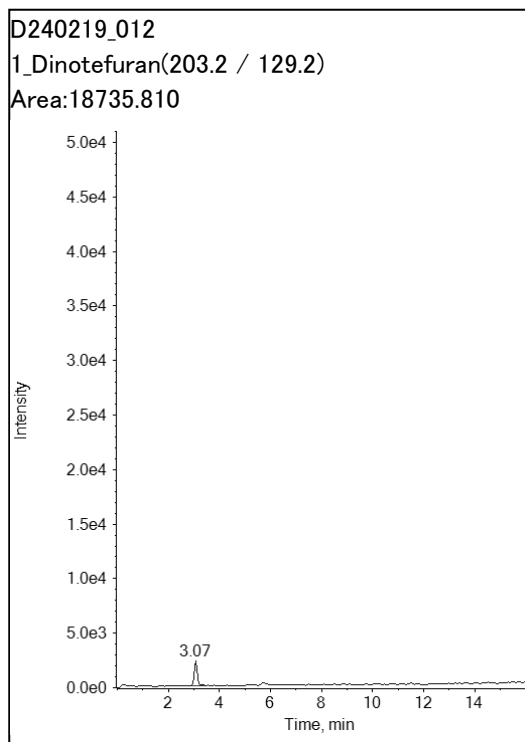


0.0004 mg/L (定量限界相当濃度)



回収率 0.01 mg/kg 添加

有毛品種/10 mL/0.4 g



5 mg/kg 添加

無毛品種/500 mL/0.4 g

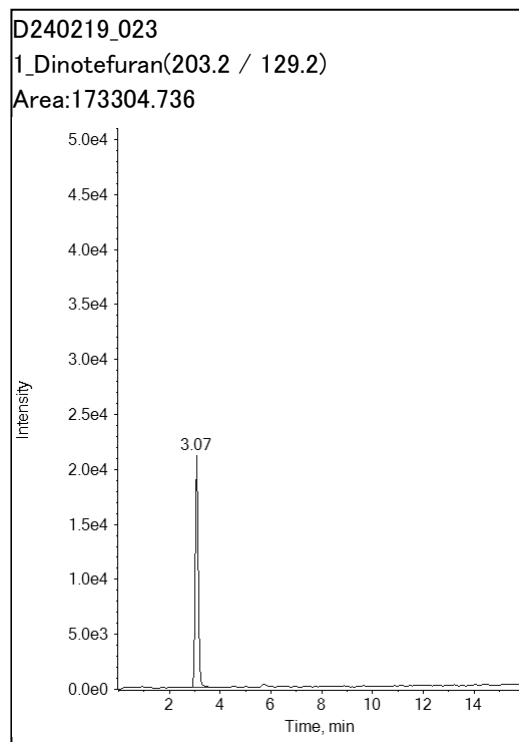
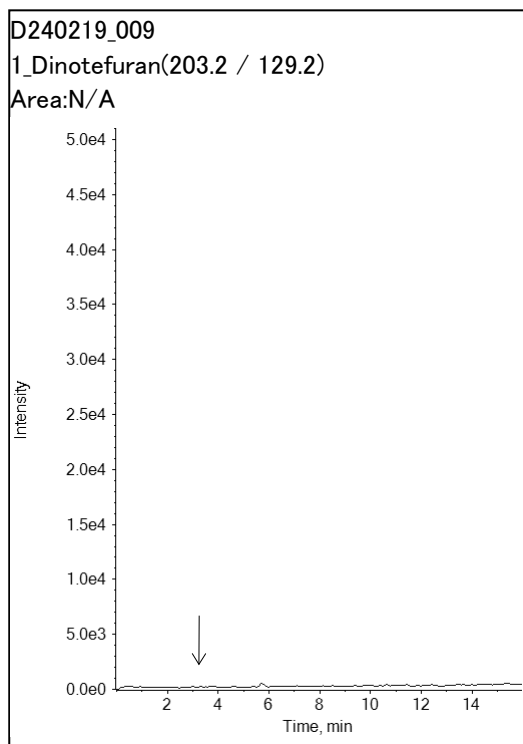


図 3. ジノテフランのクロマトグラム

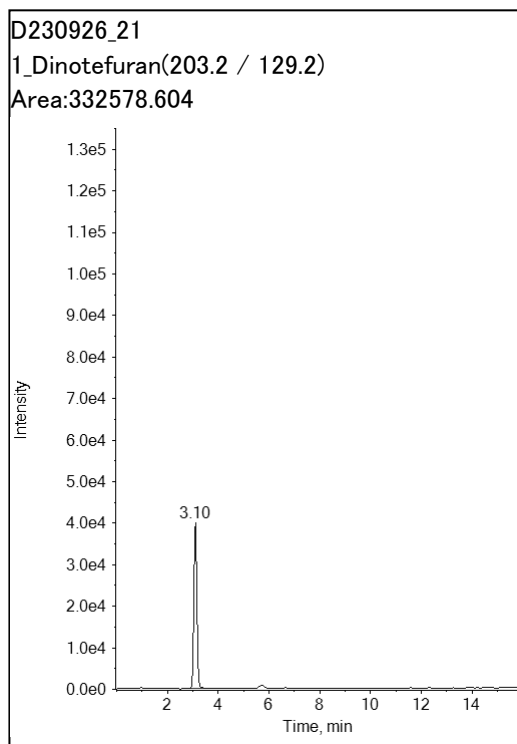
無毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



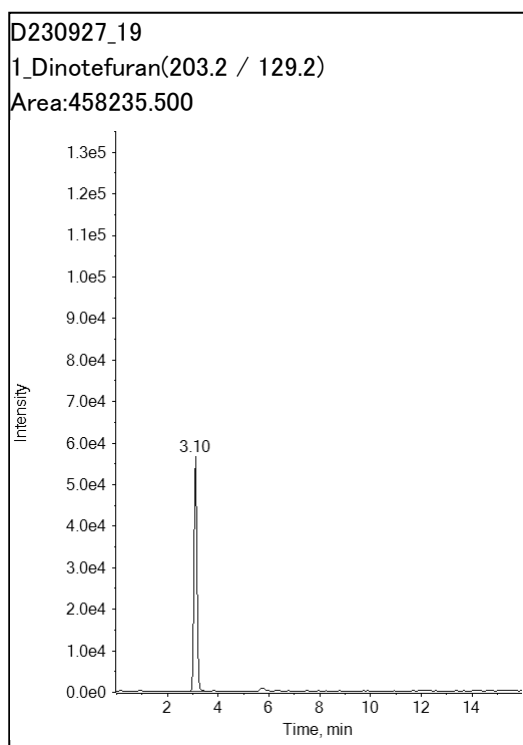
無毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 3 回処理

200 mL/0.4 g

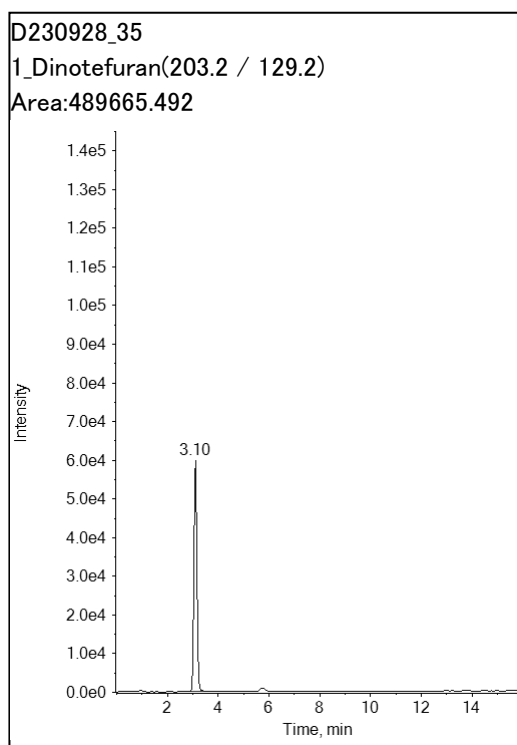
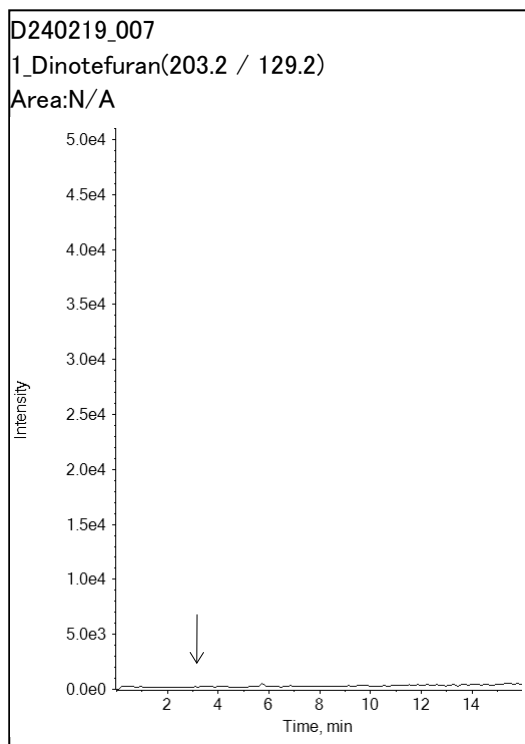


図 3. ジノテフランのクロマトグラム (続き)

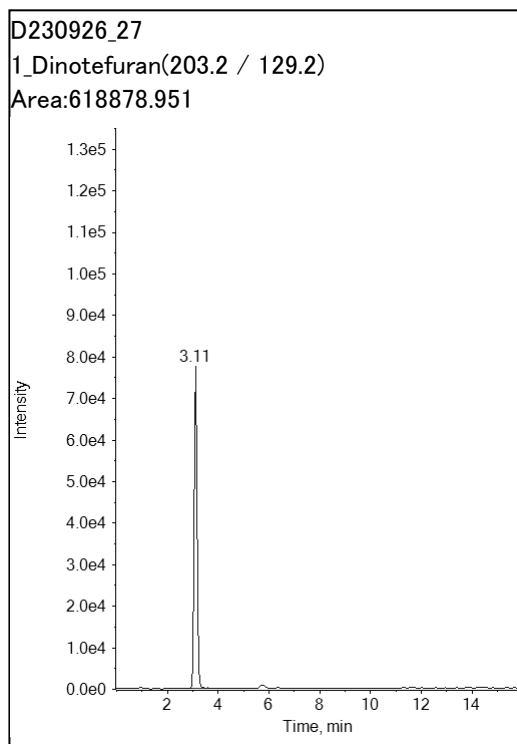
有毛品種無処理

10 mL/0.4 g



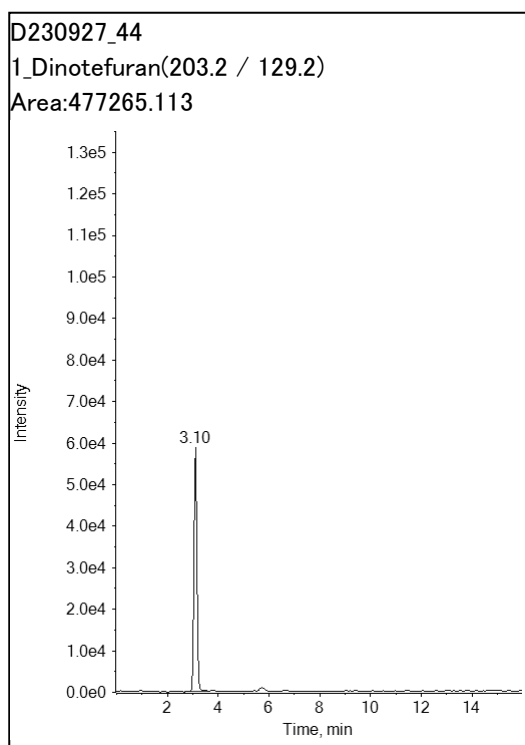
有毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 2 回処理

200 mL/0.4 g



有毛品種 3 回処理

500 mL/0.4 g

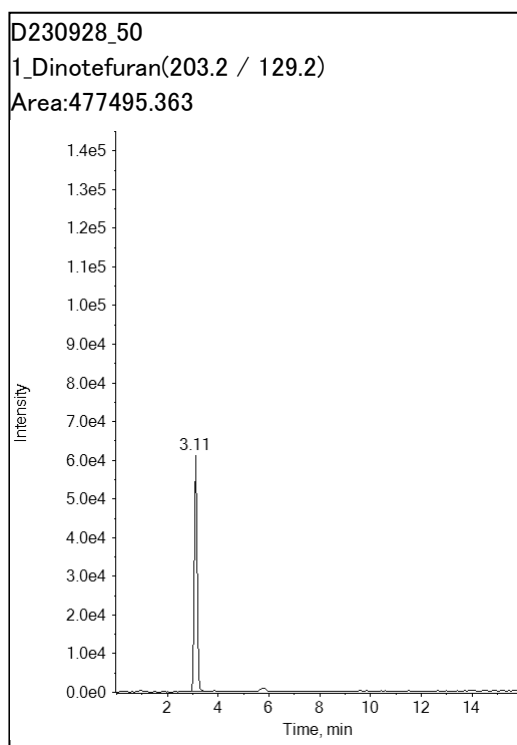
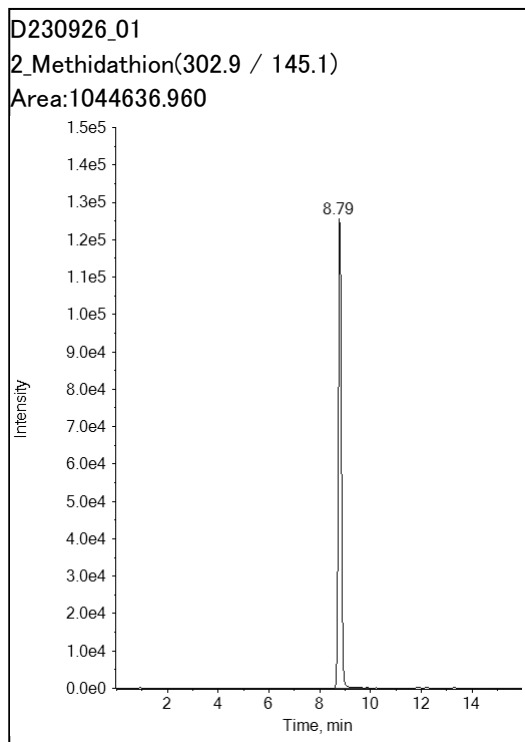
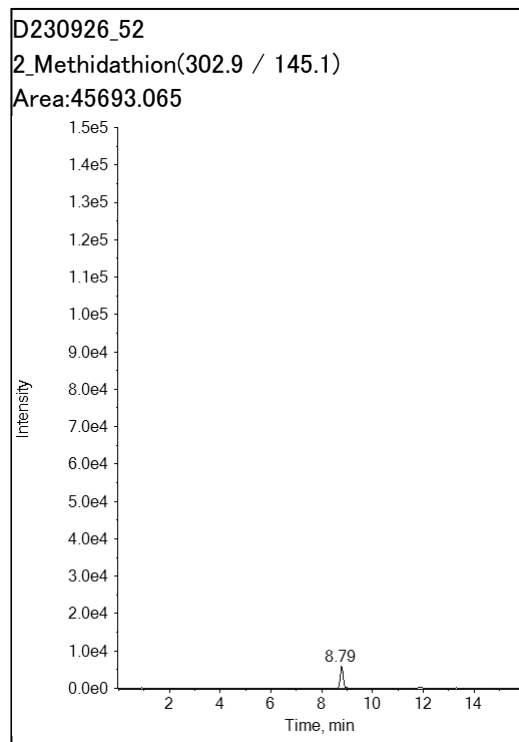


図 3. ジノテフランのクロマトグラム (続き)

標準溶液 0.008 mg/L

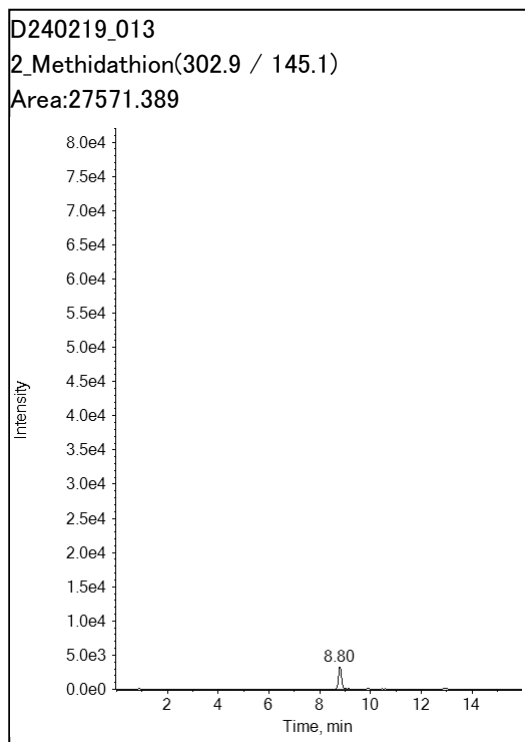


0.0004 mg/L (定量限界相当濃度)



回収率 0.01 mg/kg 添加

無毛品種/10 mL/0.4 g



10 mg/kg 添加

無毛品種/1000 mL/0.4 g

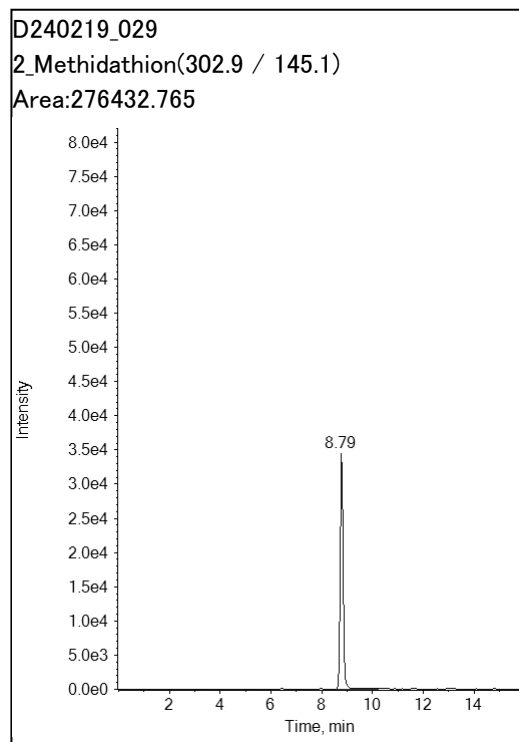
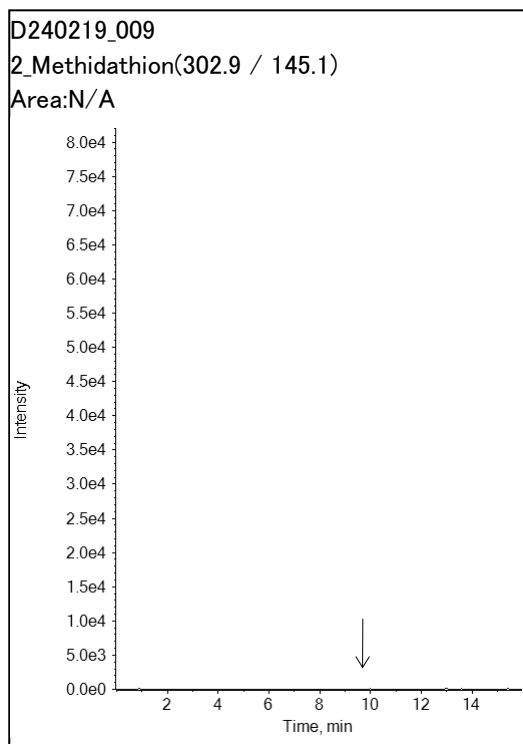


図 4. メチダチオンのクロマトグラム

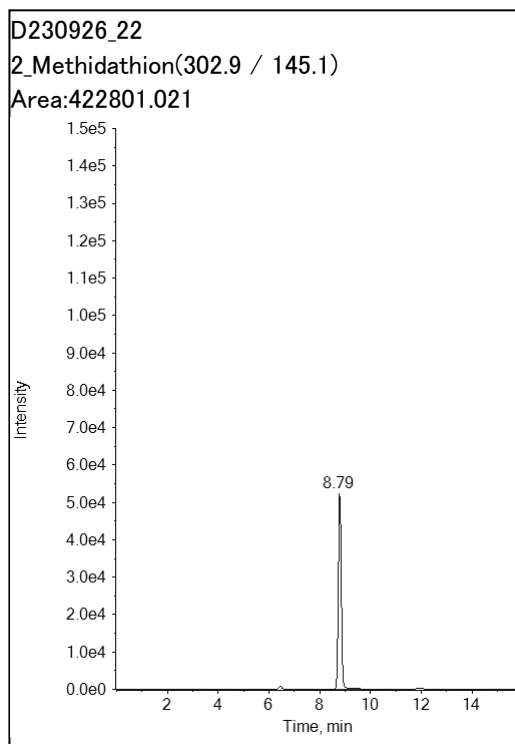
無毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



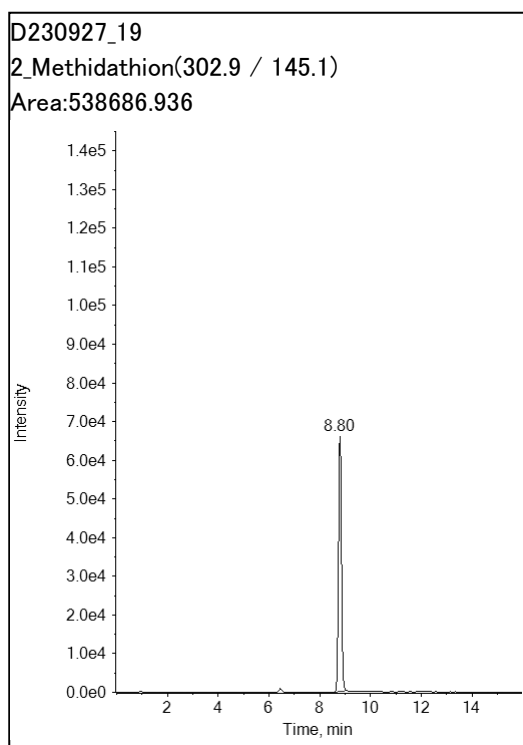
無毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 3 回処理

200 mL/0.4 g

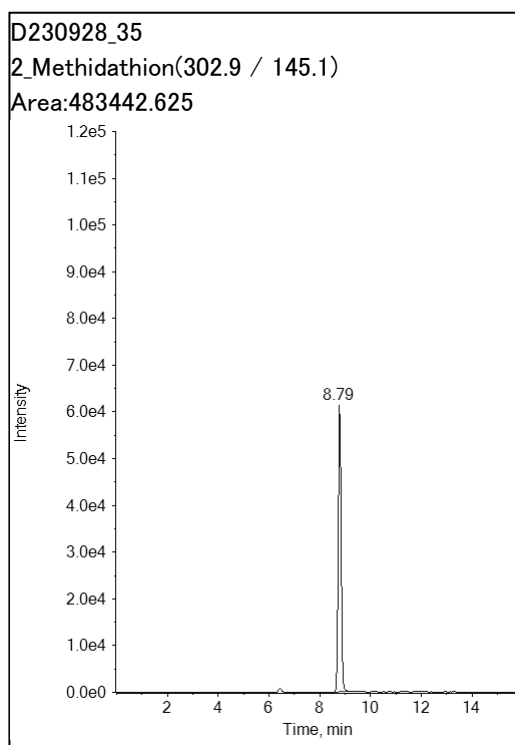
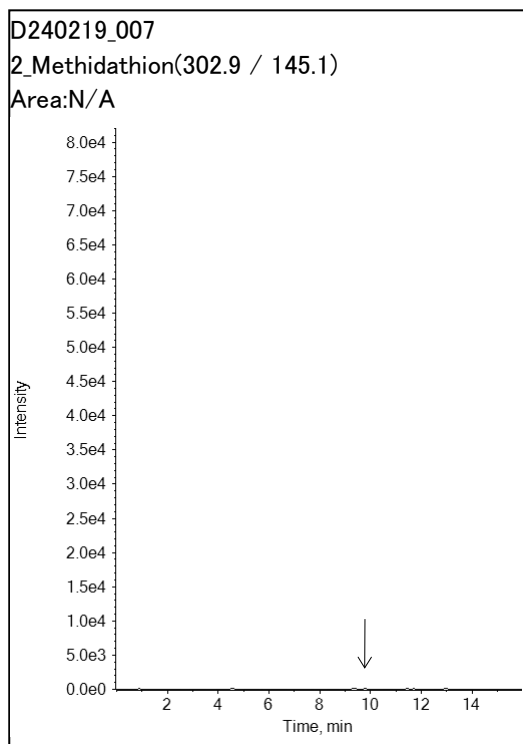


図 4. メチダチオンのクロマトグラム (続き)

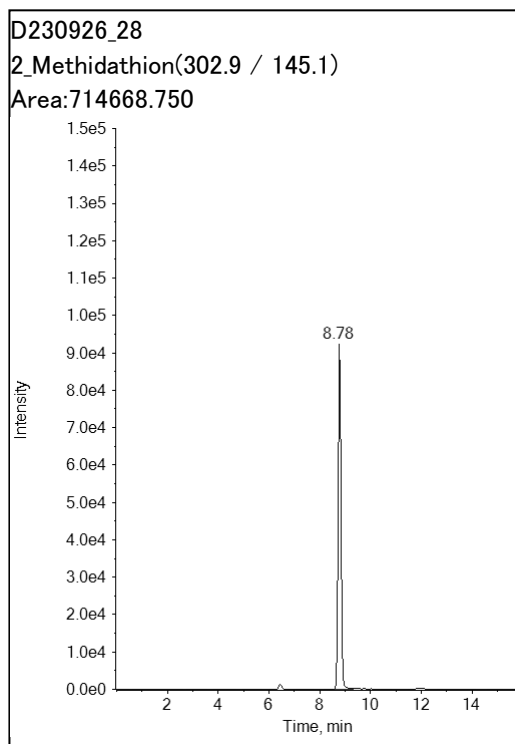
有毛品種無処理

10 mL/0.4 g



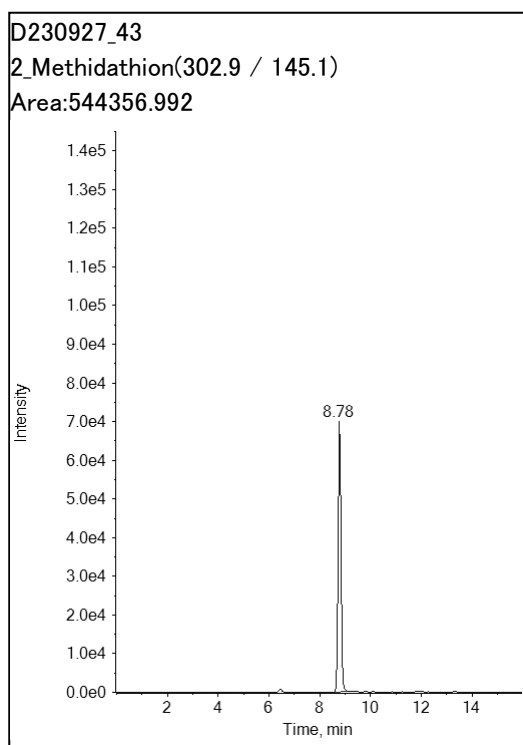
有毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 2 回処理

200 mL/0.4 g



有毛品種 3 回処理

500 mL/0.4 g

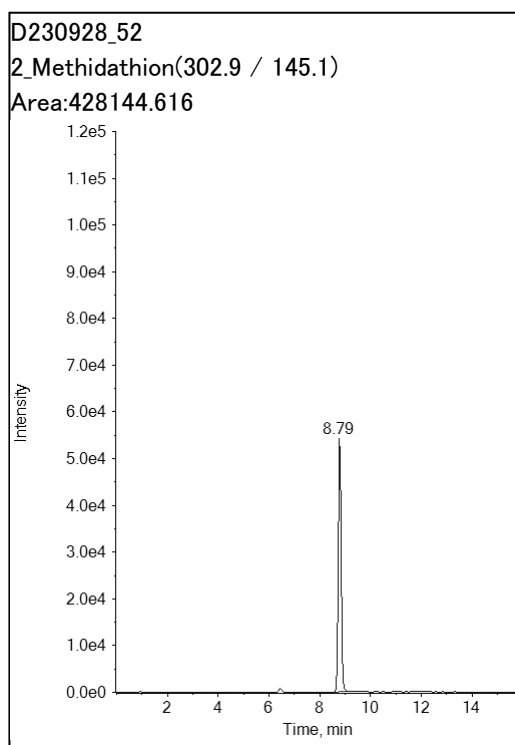
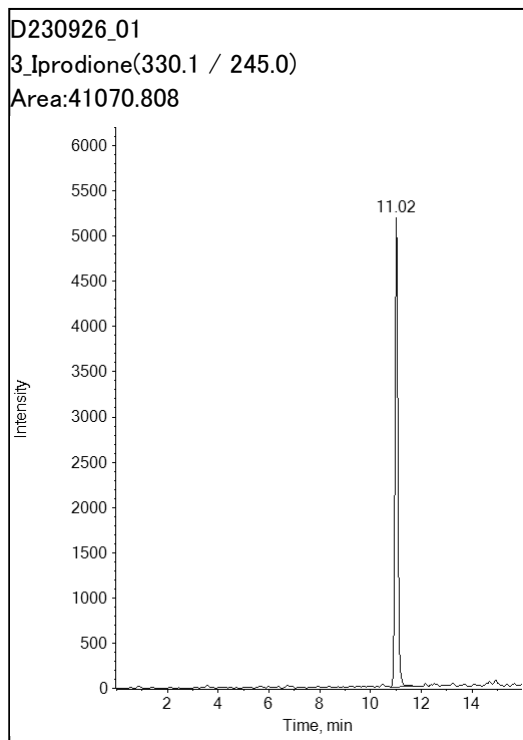
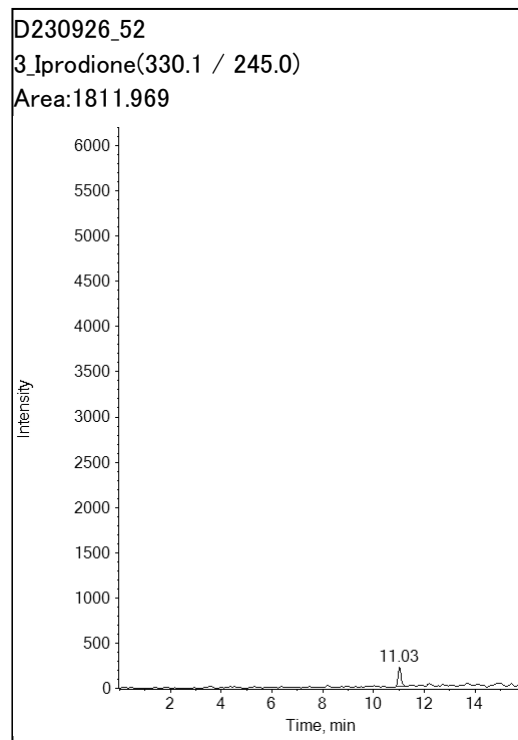


図 4. メチダチオンのクロマトグラム (続き)

標準溶液 0.008 mg/L

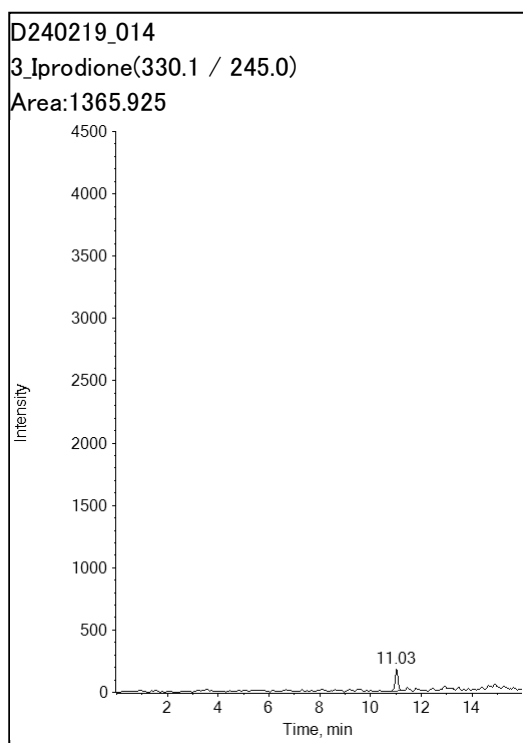


0.0004 mg/L (定量限界相当濃度)



回収率 0.01 mg/kg 添加

無毛品種/10 mL/0.4 g



10 mg/kg 添加

無毛品種/1000 mL/0.4 g

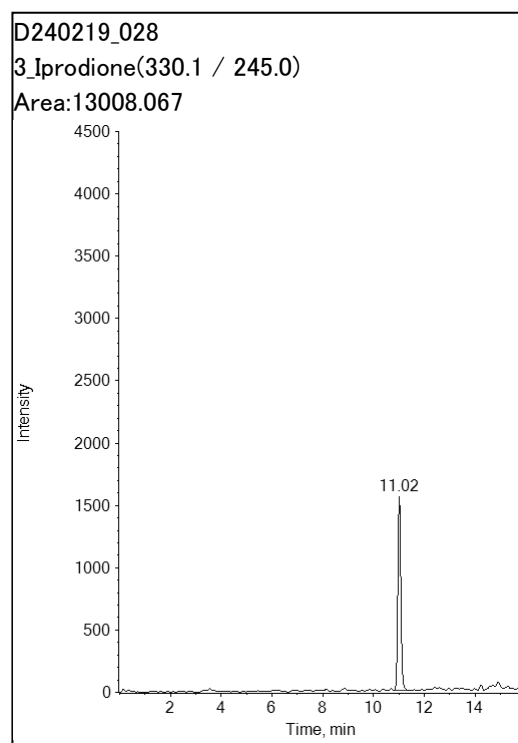
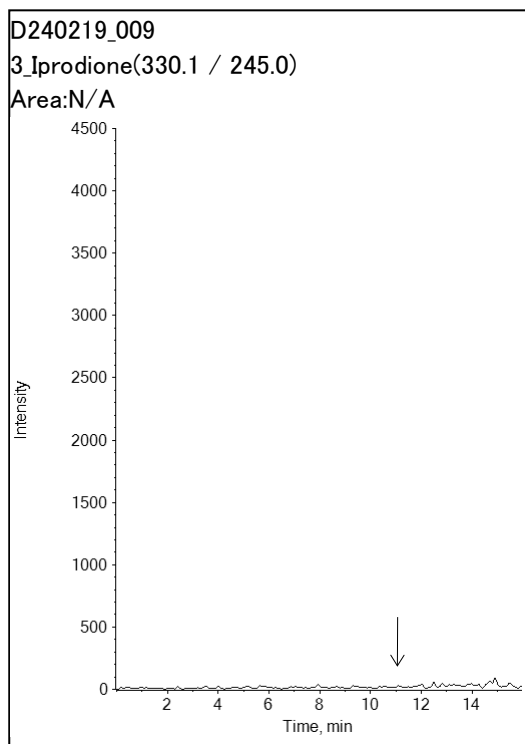


図 5. イプロジオンのクロマトグラム

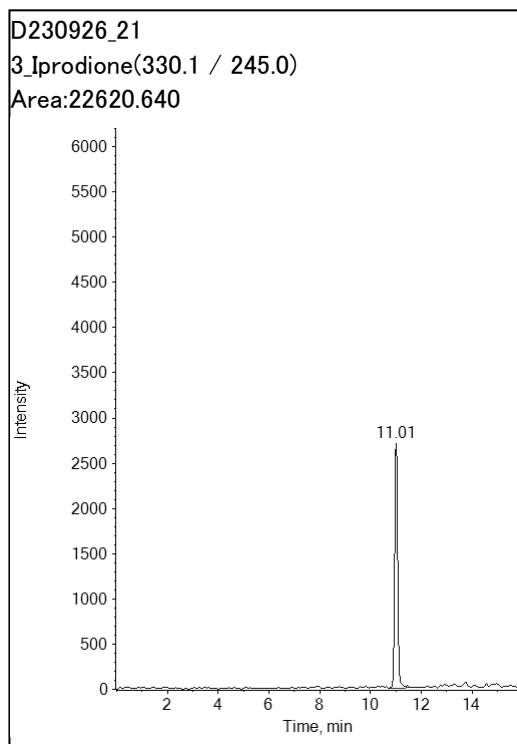
無毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



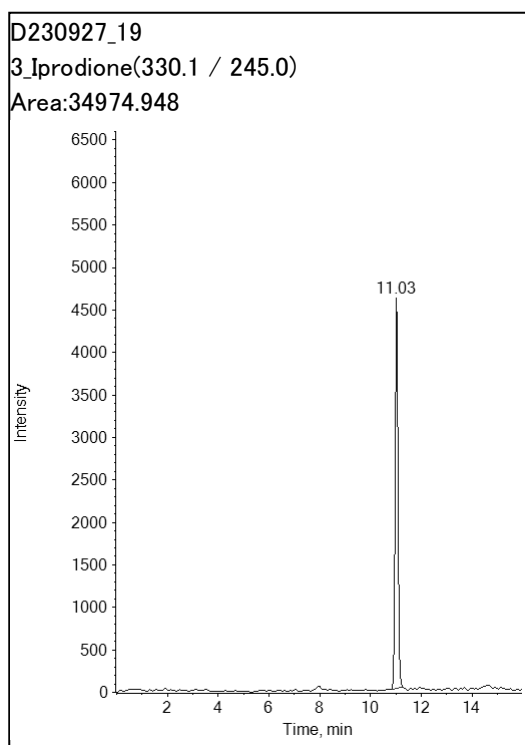
無毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 3 回処理

200 mL/0.4 g

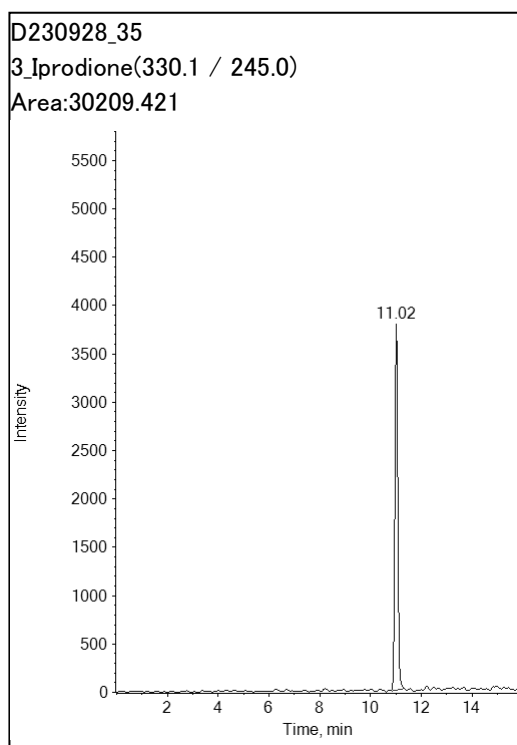
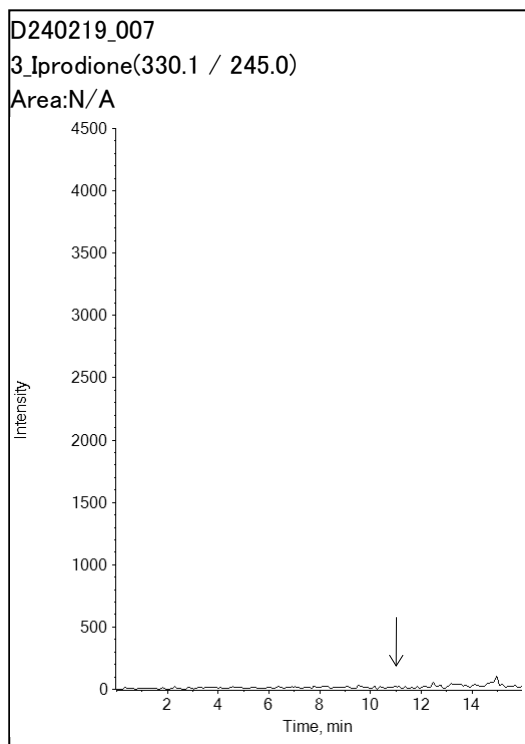


図 5. イプロジオンのクロマトグラム (続き)

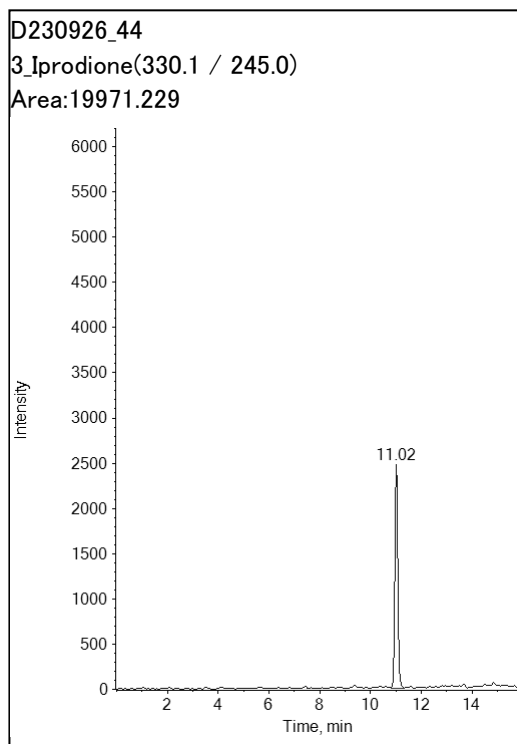
有毛品種無処理

10 mL/0.4 g



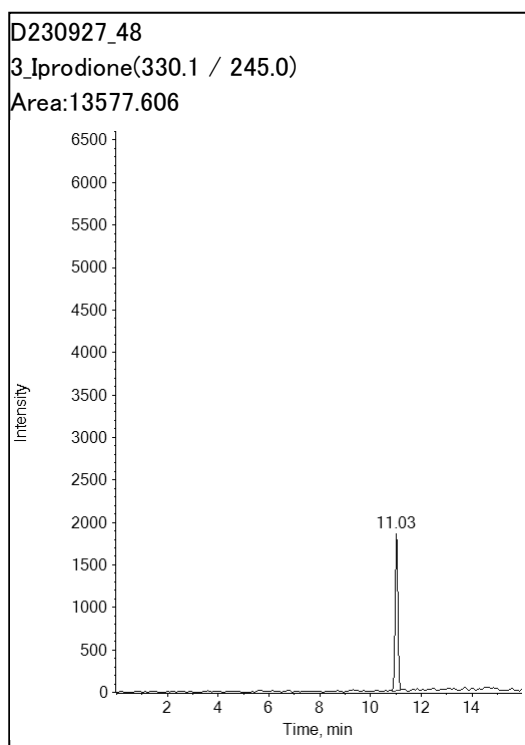
有毛品種 1 回処理

200 mL/0.4 g



有毛品種 2 回処理

500 mL/0.4 g



有毛品種 3 回処理

500 mL/0.4 g

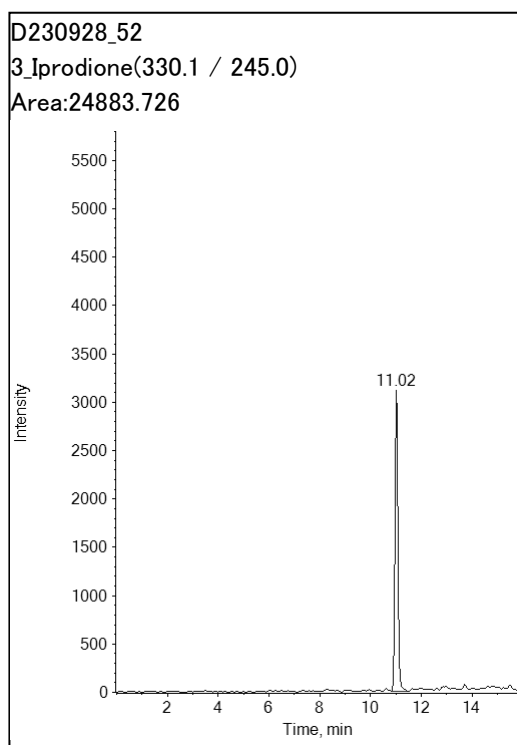
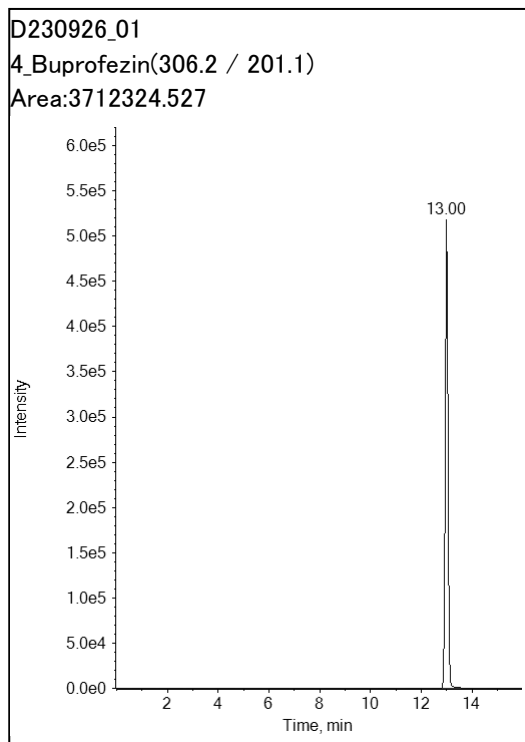
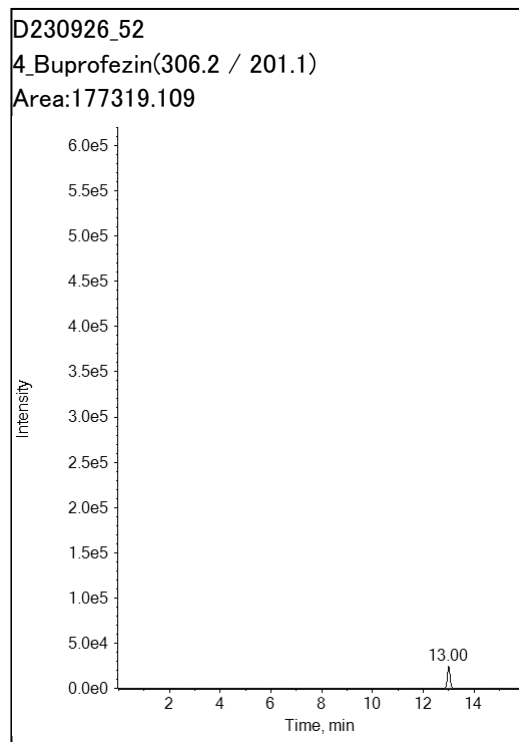


図 5. イプロジオンのクロマトグラム (続き)

標準溶液 0.008 mg/L

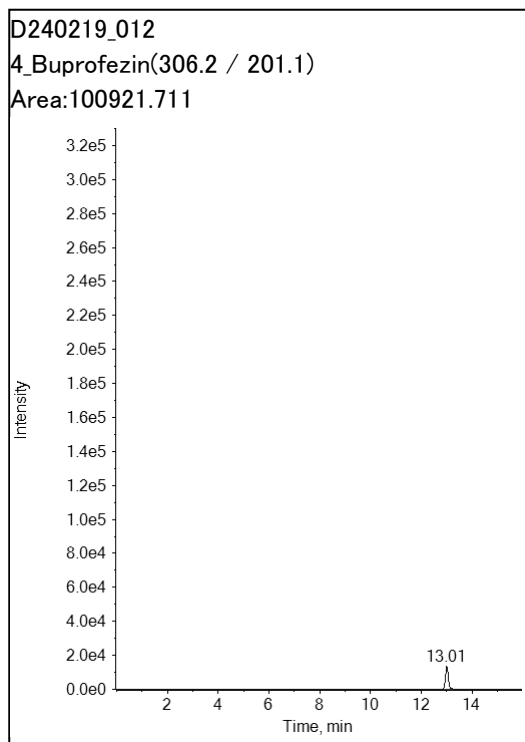


0.0004 mg/L (定量限界相当濃度)



回収率 0.01 mg/kg 添加

有毛品種/10 mL/0.4 g



5 mg/kg 添加

無毛品種/500 mL/0.4 g

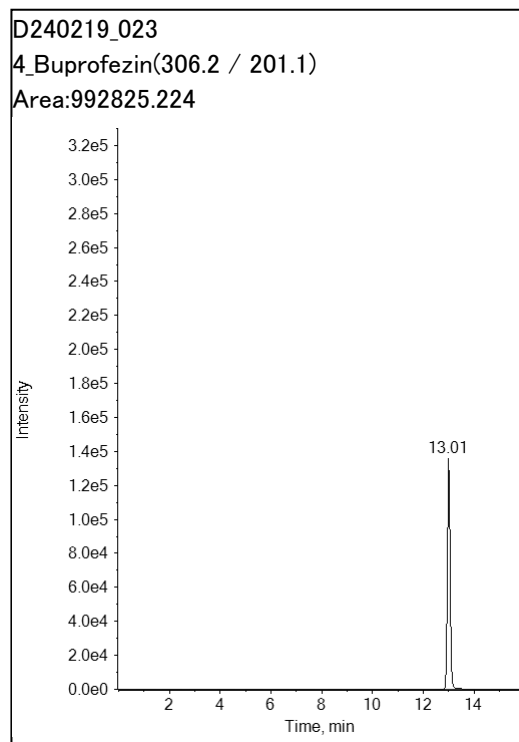
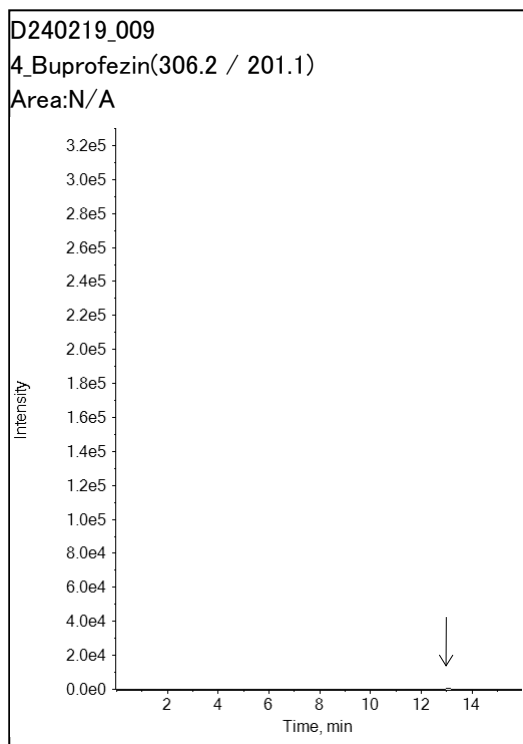


図 6. ブプロフェジンのクロマトグラム

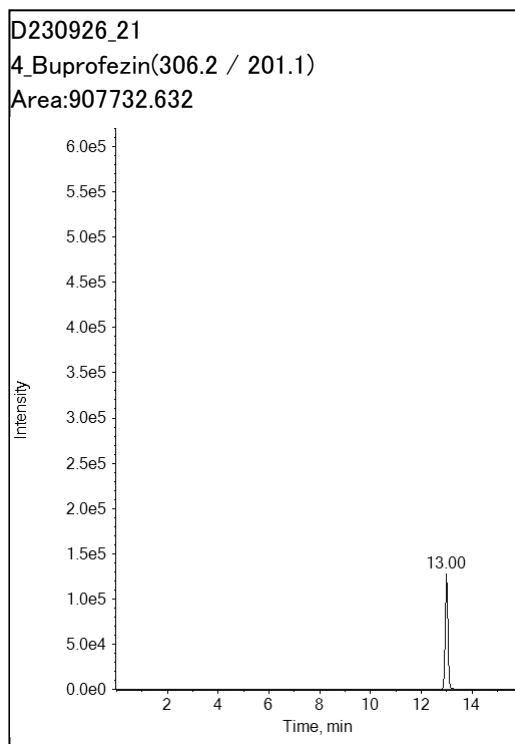
無毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



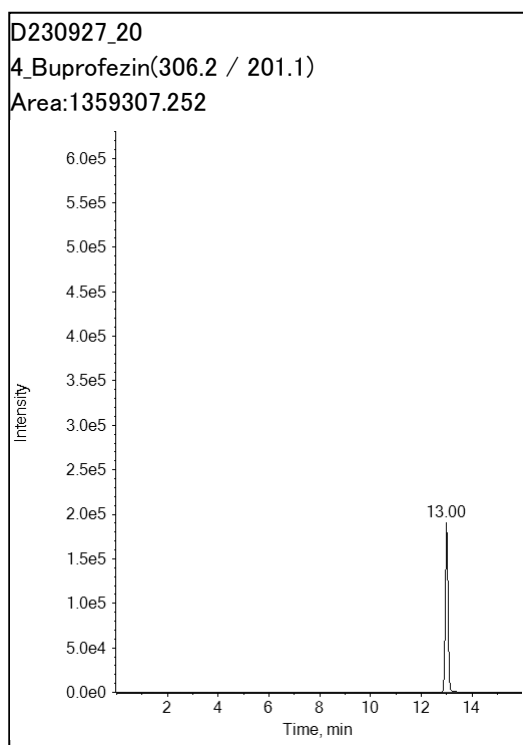
無毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 3 回処理

100 mL/0.4 g

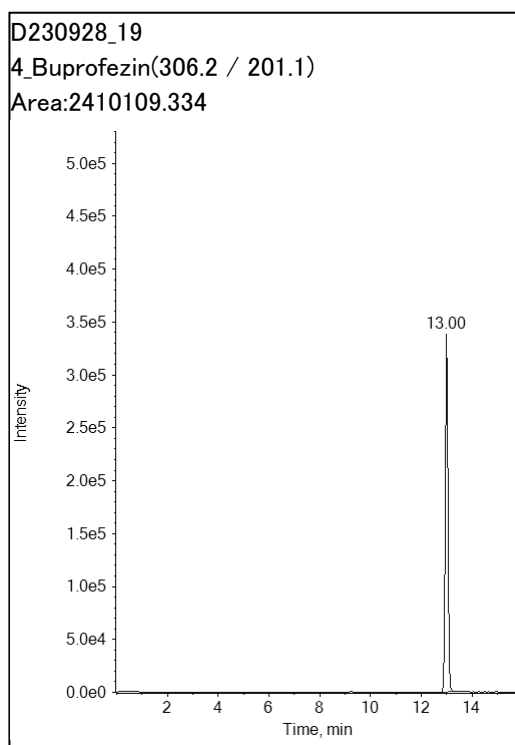
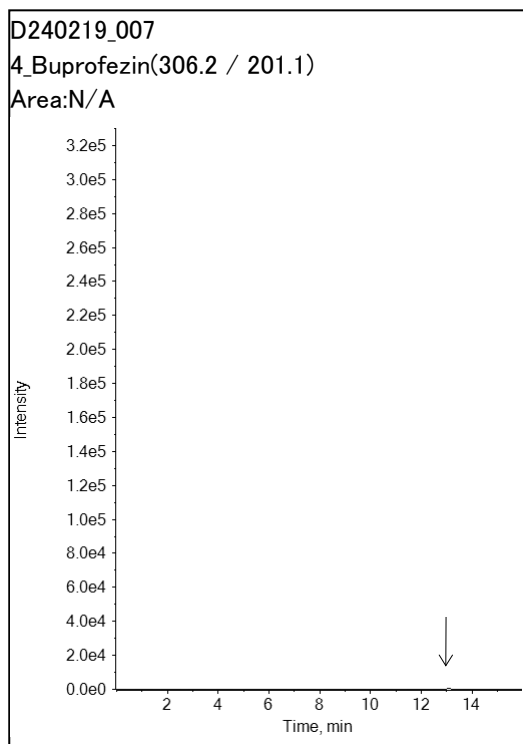


図 6. ブプロフェジンのクロマトグラム (続き)

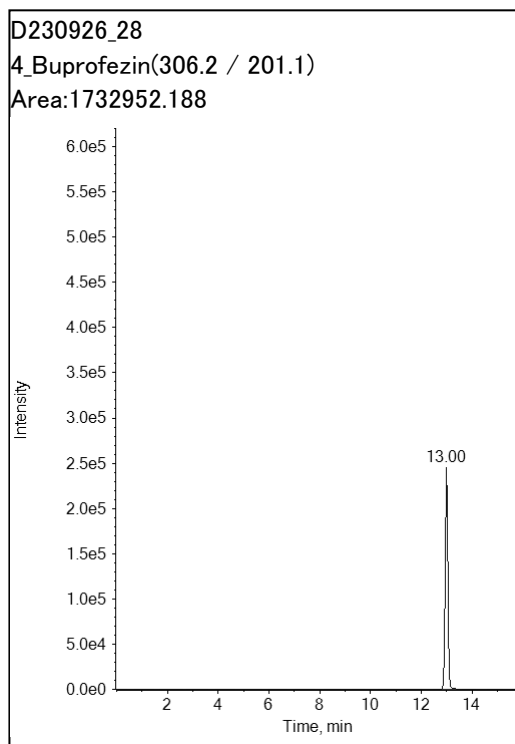
有毛品種無処理

10 mL/0.4 g



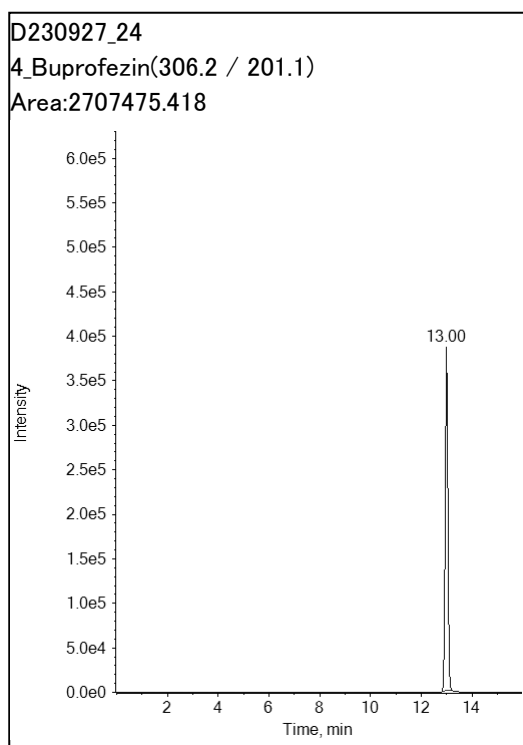
有毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 3 回処理

200 mL/0.4 g

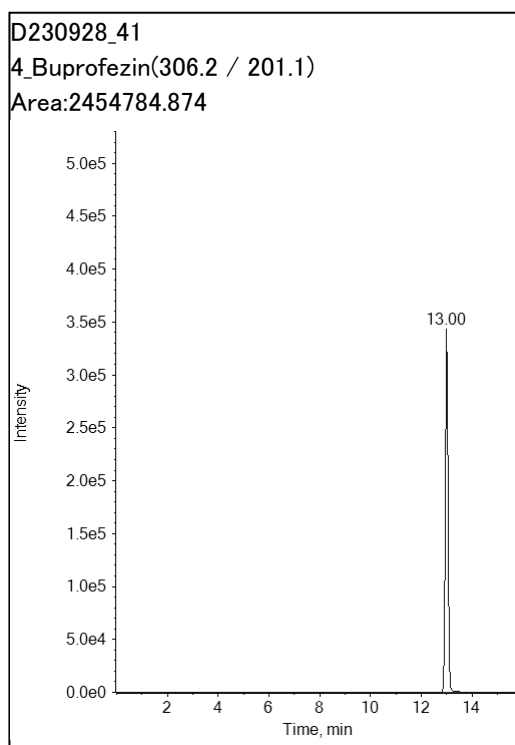
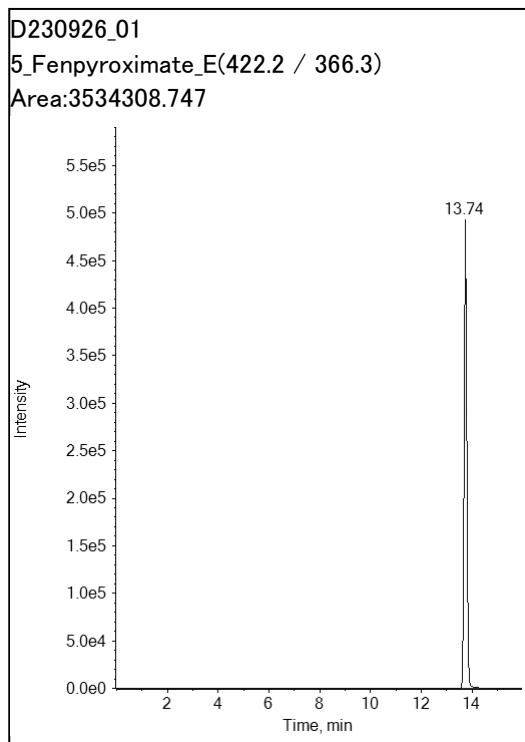
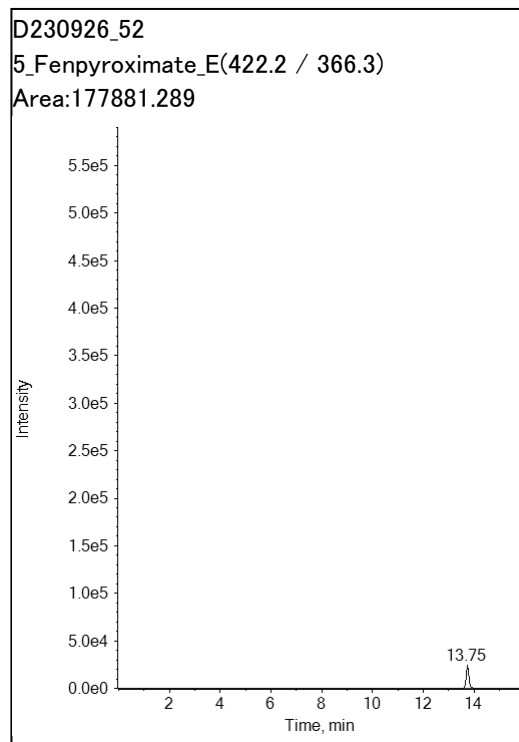


図 6. ブプロフェジンのクロマトグラム (続き)

標準溶液 0.008 mg/L

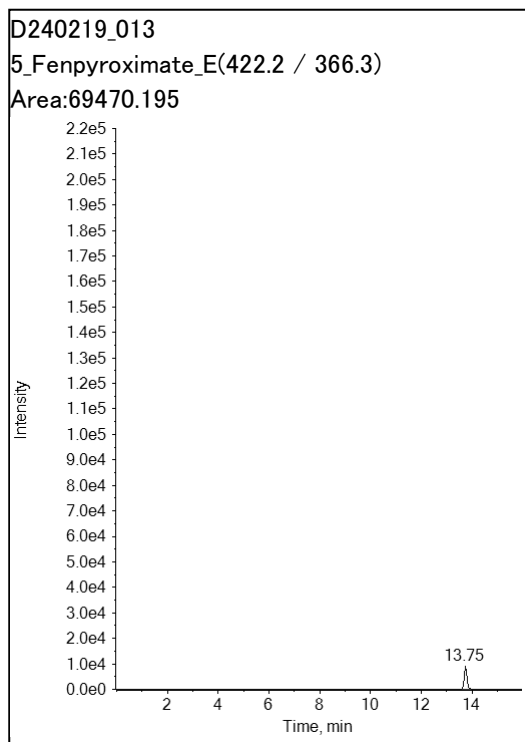


0.0004 mg/L (定量限界相当濃度)



回収率 0.01 mg/kg 添加

無毛品種/10 mL/0.4 g



5 mg/kg 添加

有毛品種/500 mL/0.4 g

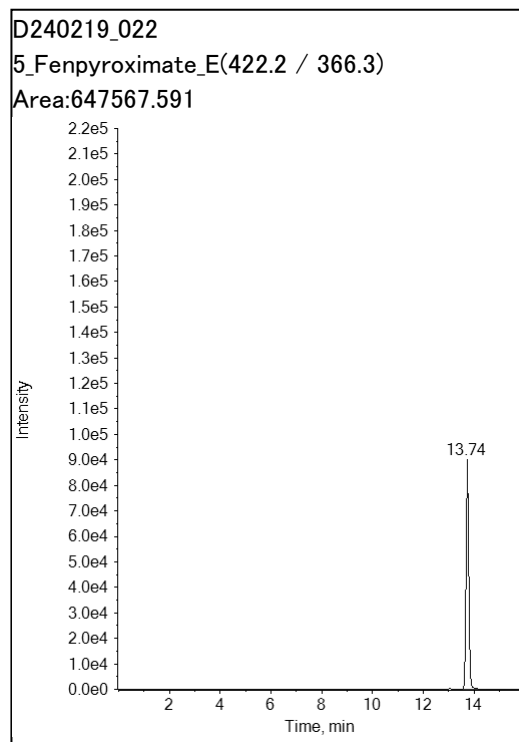
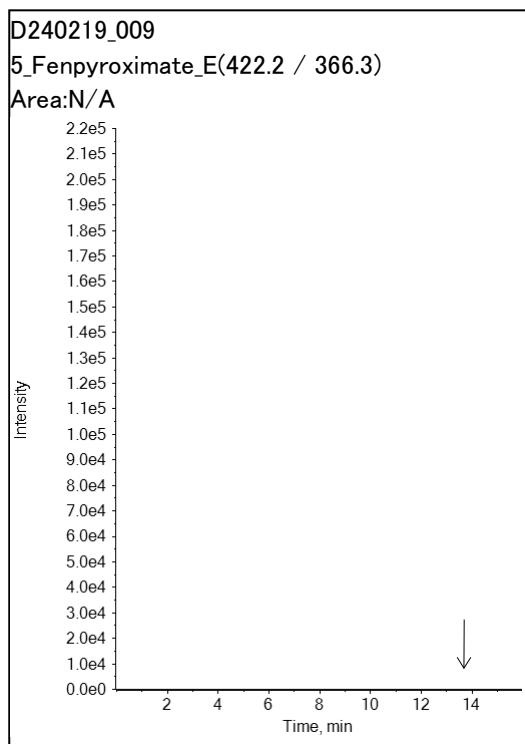


図7. フェンピロキシメートのクロマトグラム

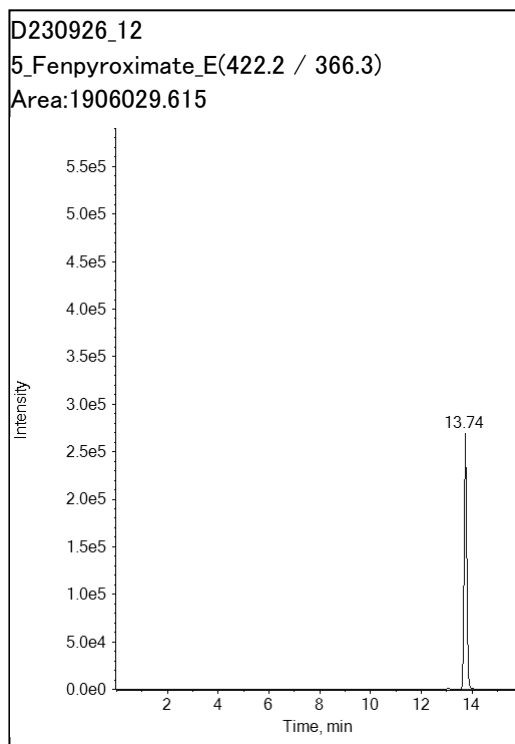
無毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



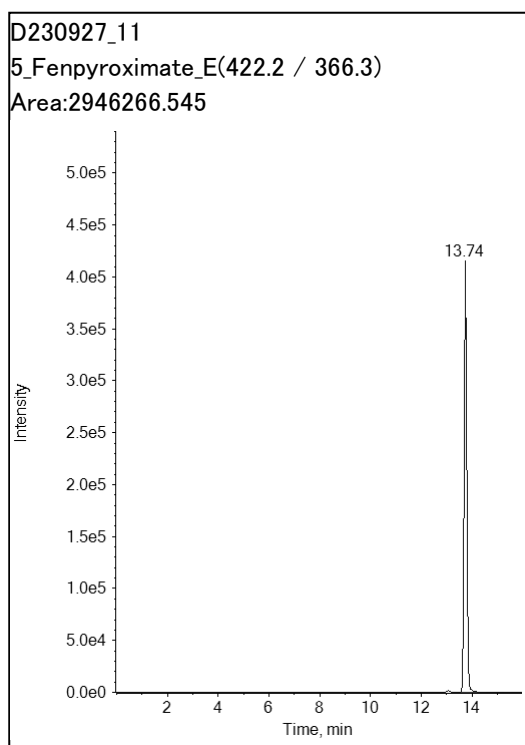
無毛品種 1 回処理

10 mL/0.4 g



無毛品種 2 回処理

10 mL/0.4 g



無毛品種 3 回処理

100 mL/0.4 g

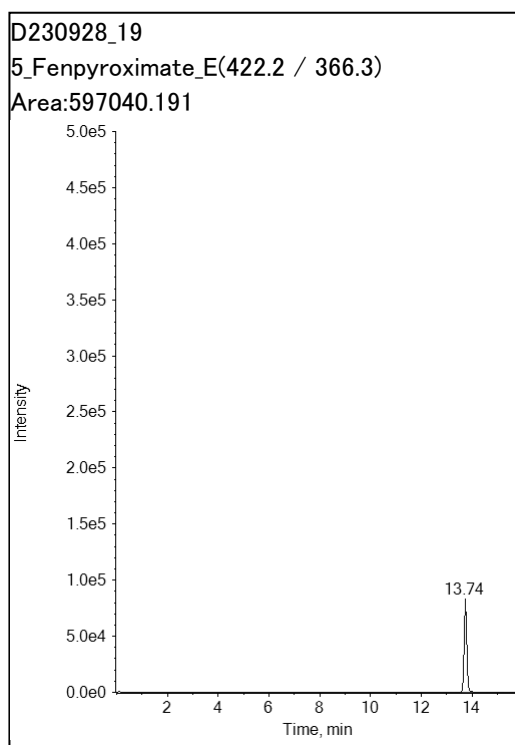
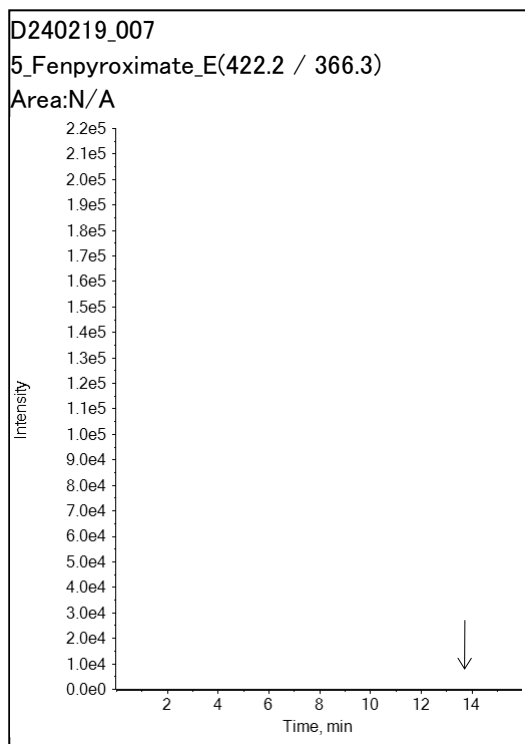


図 7. フェンピロキシメートのクロマトグラム (続き)

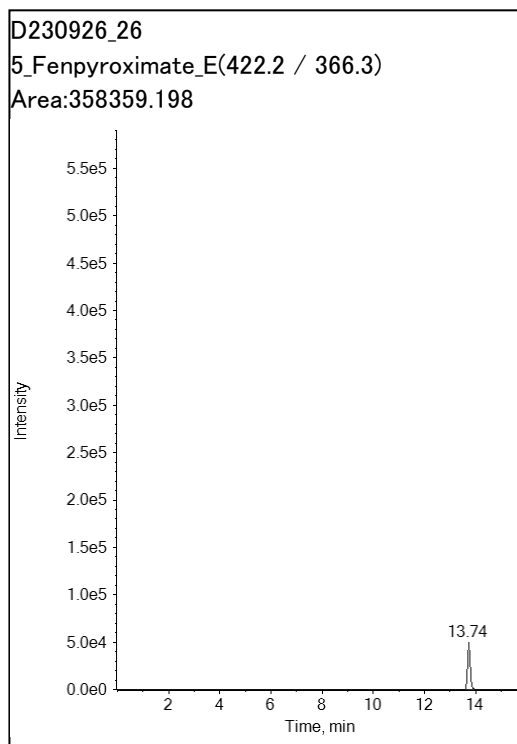
有毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



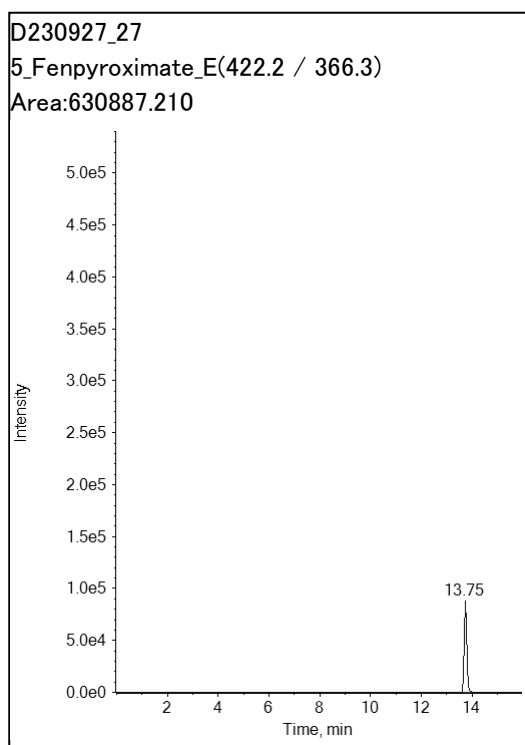
有毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 3 回処理

100 mL/0.4 g

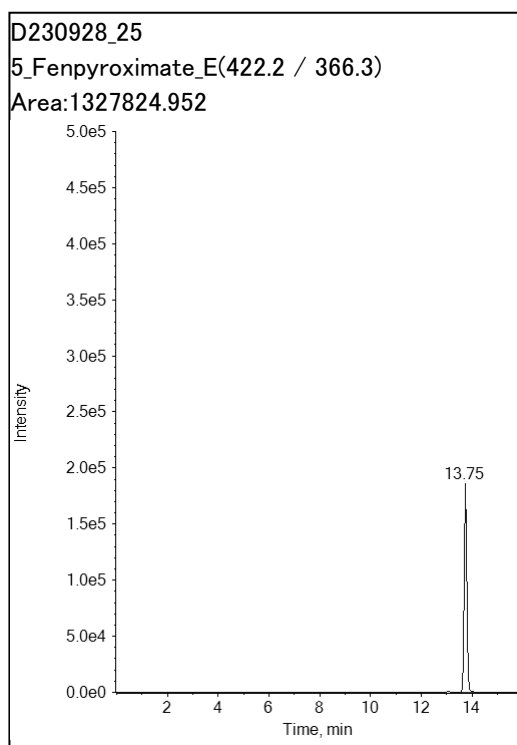
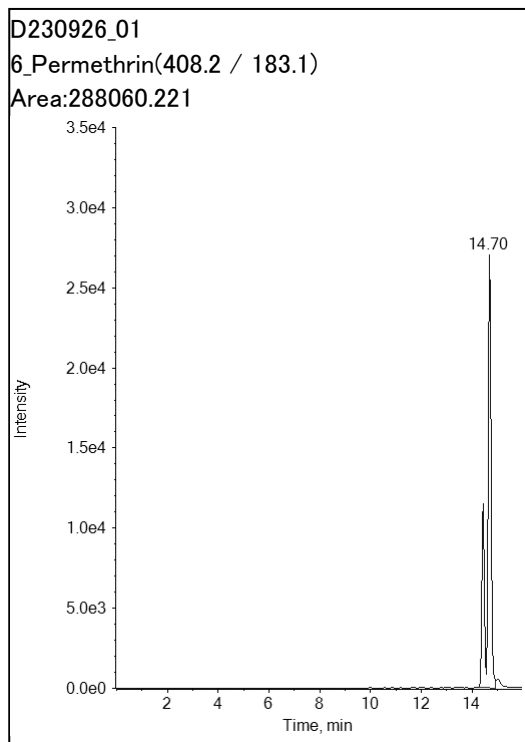
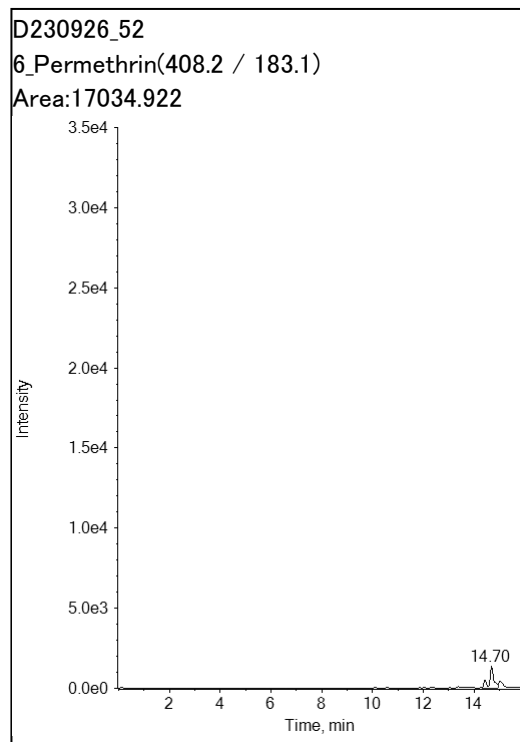


図 7. フェンピロキシメートのクロマトグラム (続き)

標準溶液 0.008 mg/L

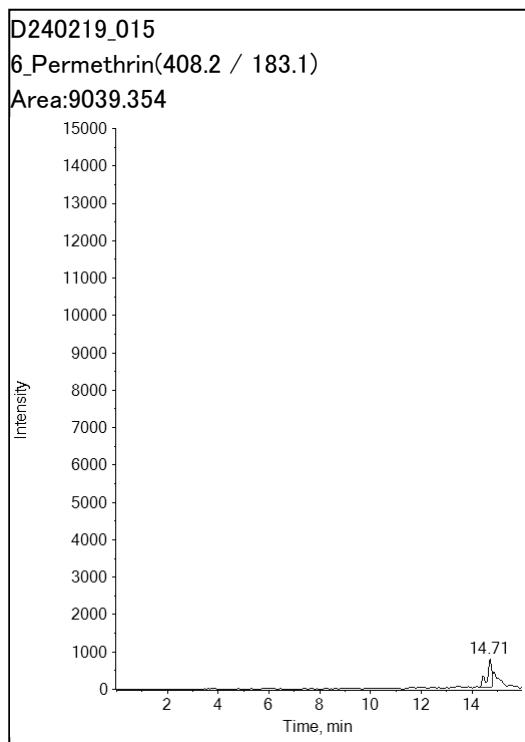


0.0004 mg/L (定量限界相当濃度)



回収率 0.01 mg/kg 添加

無毛品種/10 mL/0.4 g



5 mg/kg 添加

無毛品種/500 mL/0.4 g

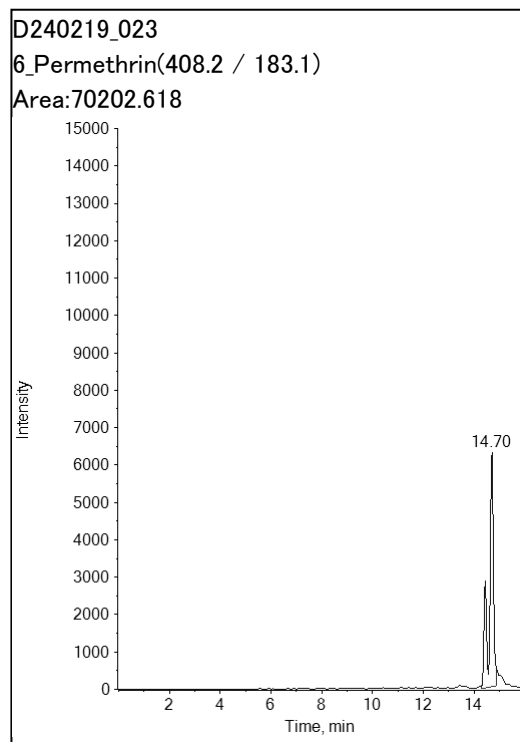
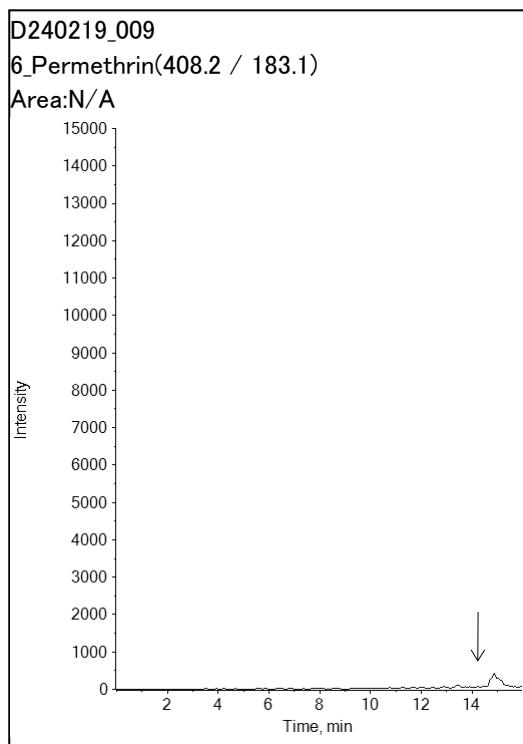


図 8. ペルメトリンのクロマトグラム

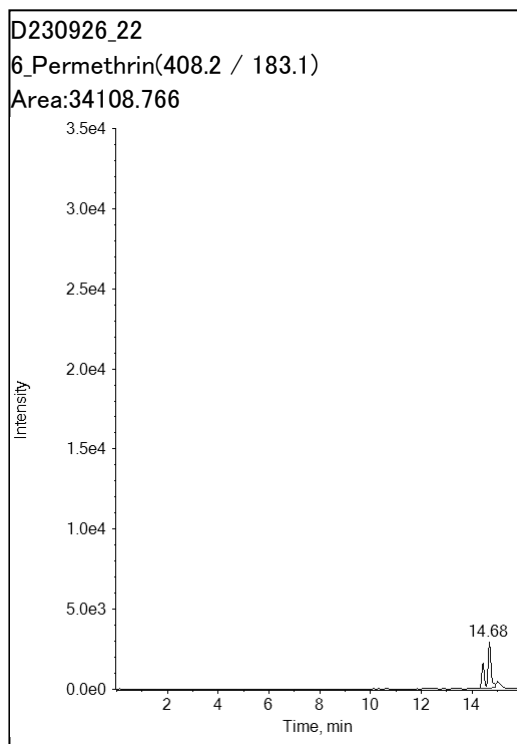
無毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



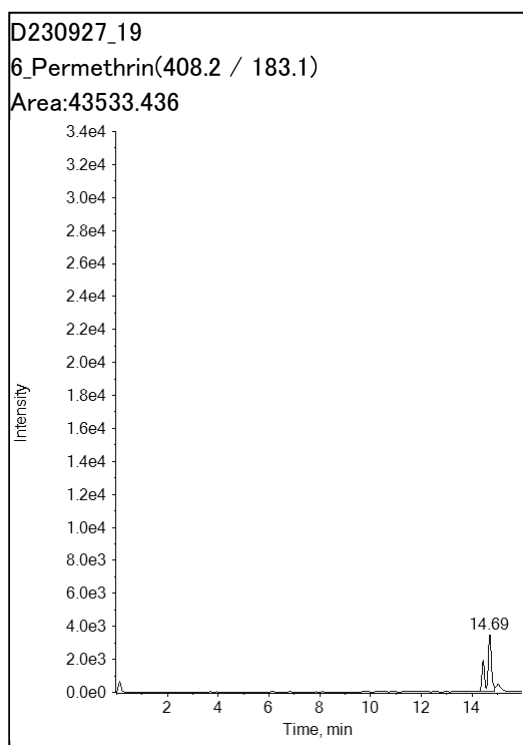
無毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



無毛品種 3 回処理

100 mL/0.4 g

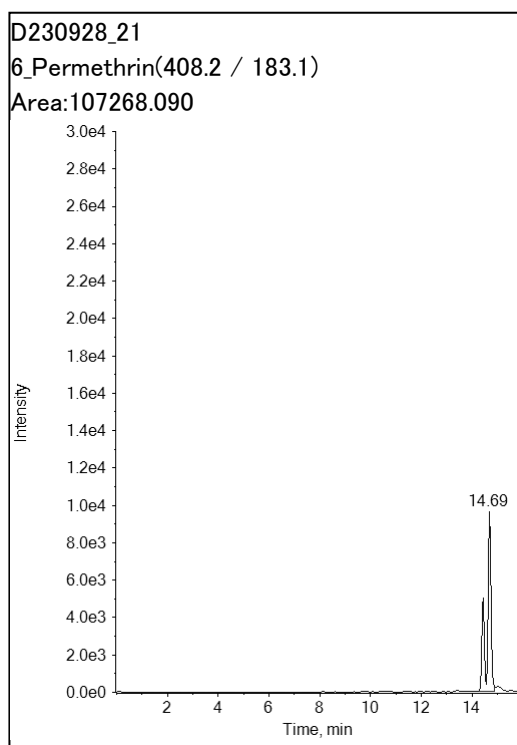
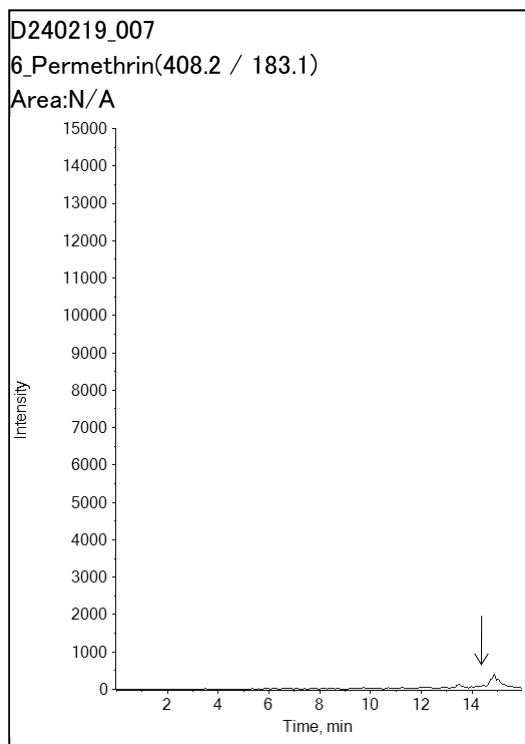


図 8. ペルメトリンのクロマトグラム (続き)

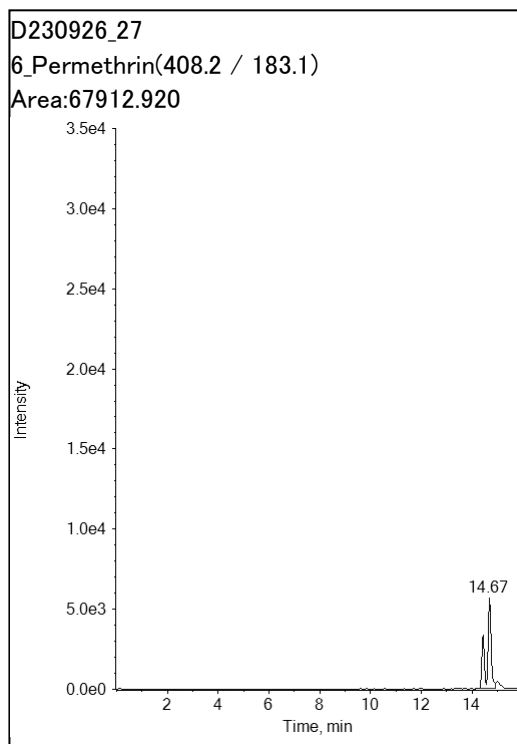
有毛品種・無処理

10 mL/0.4 g



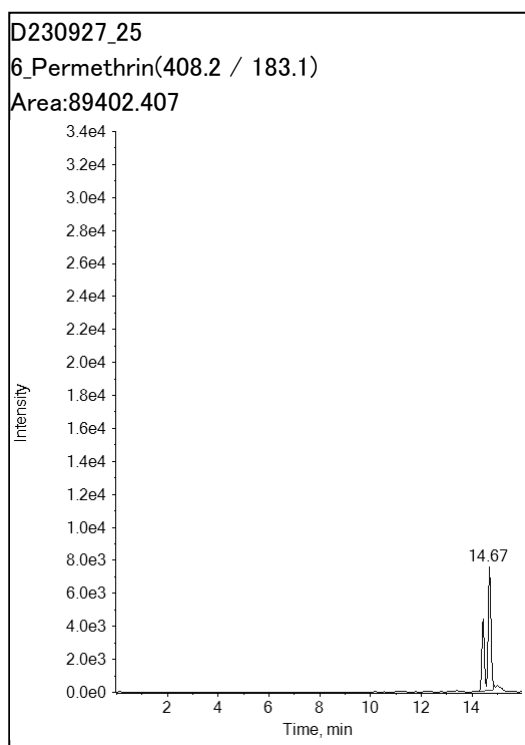
有毛品種 1 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 2 回処理

100 mL/0.4 g



有毛品種 3 回処理

100 mL/0.4 g

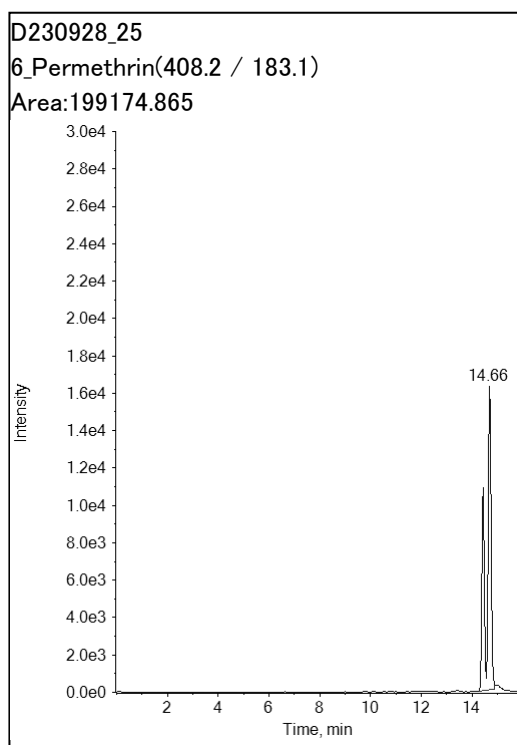


図 8. ペルメトリンのクロマトグラム (続き)

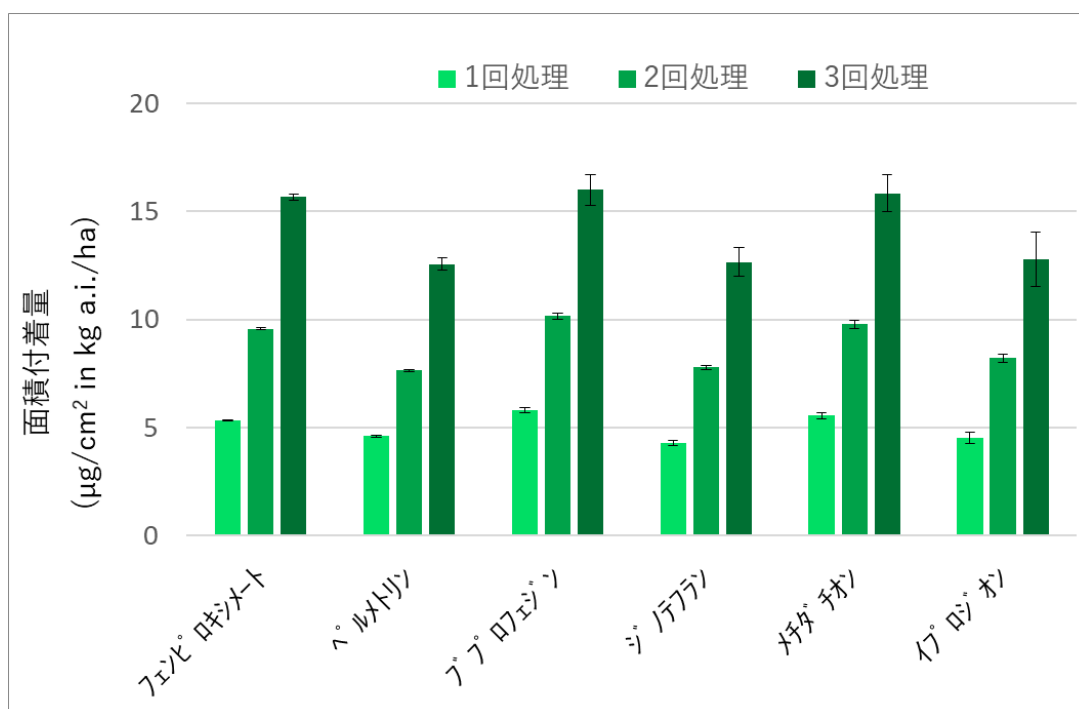
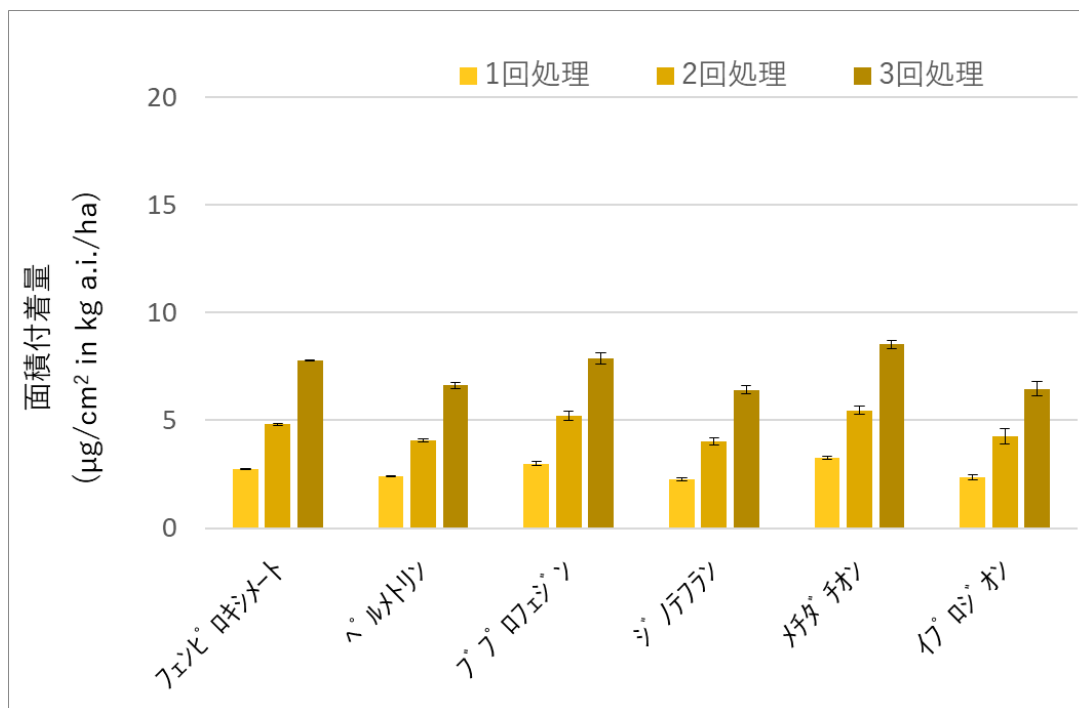


図9 噴霧実験による面積付着量 (上：無毛品種，下：有毛品種)

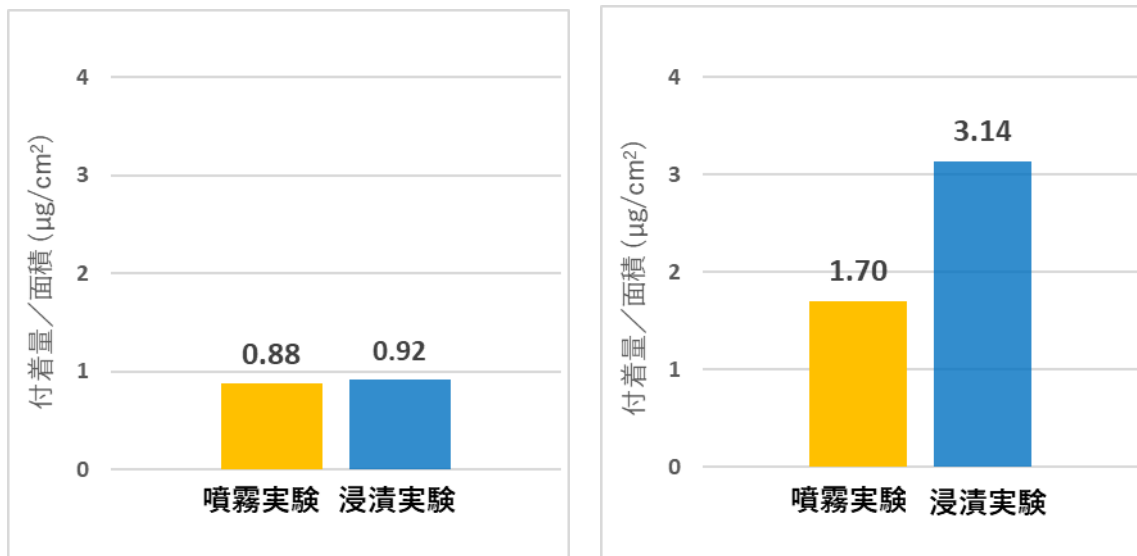


図 10 噴霧実験と浸漬実験の比較 (左：無毛品種，右：有毛品種)

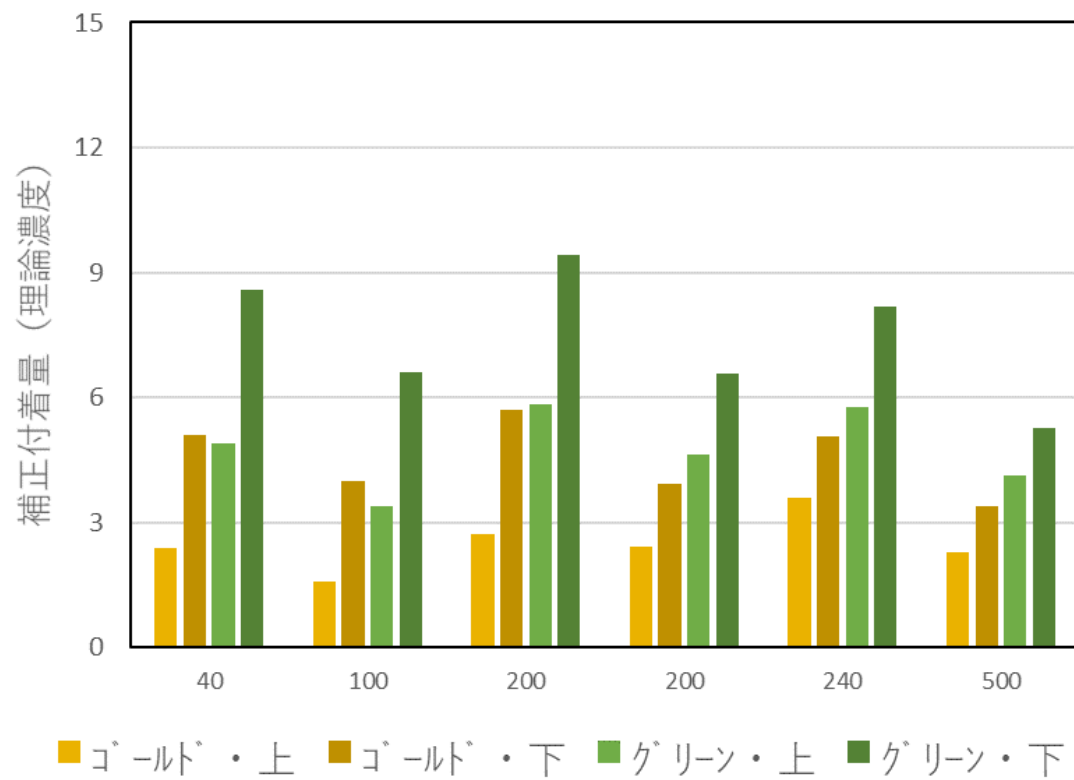


図 11 噴霧処理したキウイの上・下 2 分割した単位面積当たりの付着量

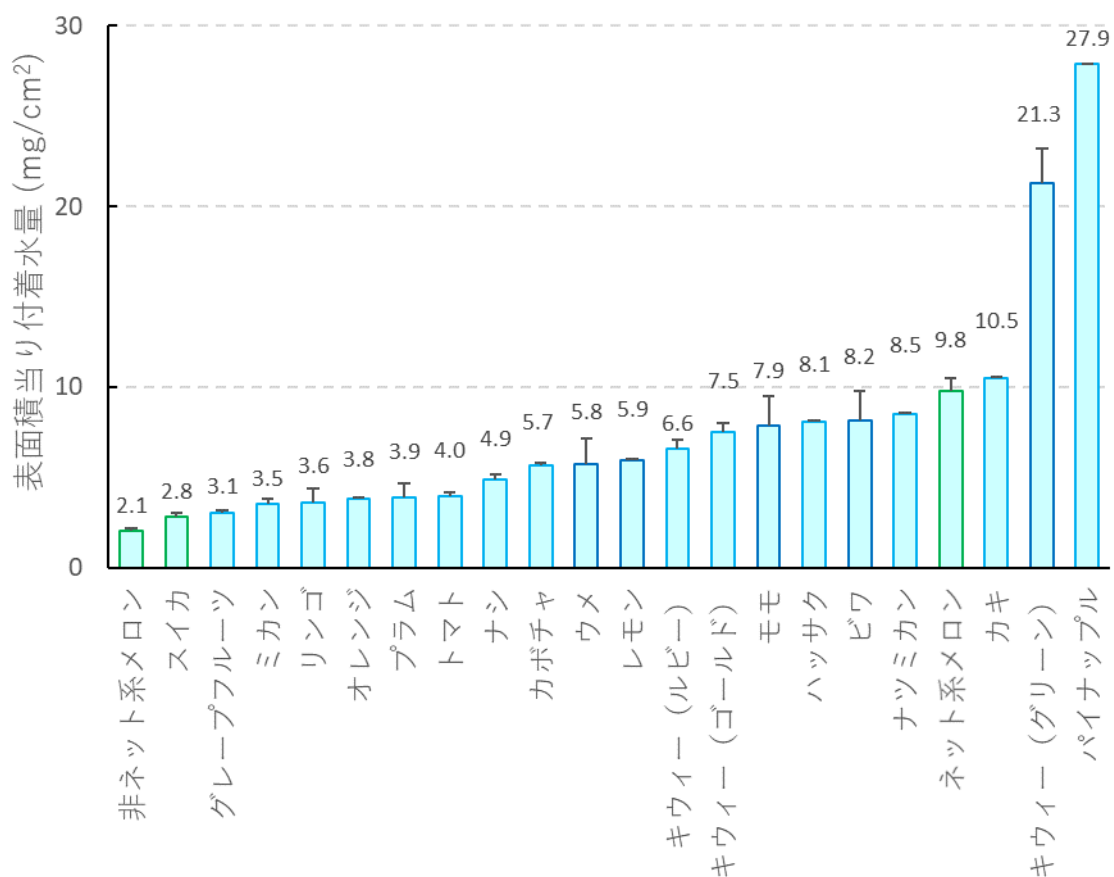


図 12 果皮面積当たりの付着水分量

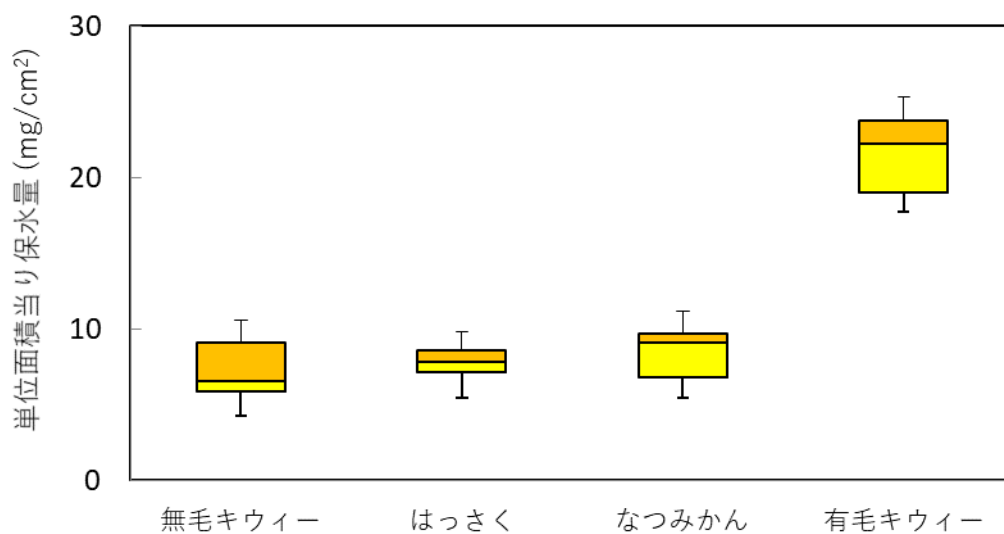


図 13 流水洗浄前後での重量差計測値の変動 (n=15)

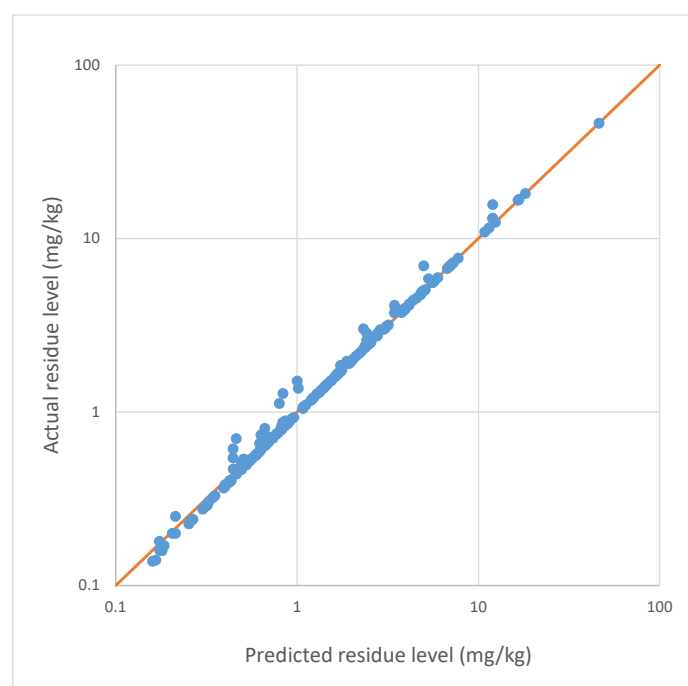


図 14 PRL と実残留値の比較結果 (n=190)

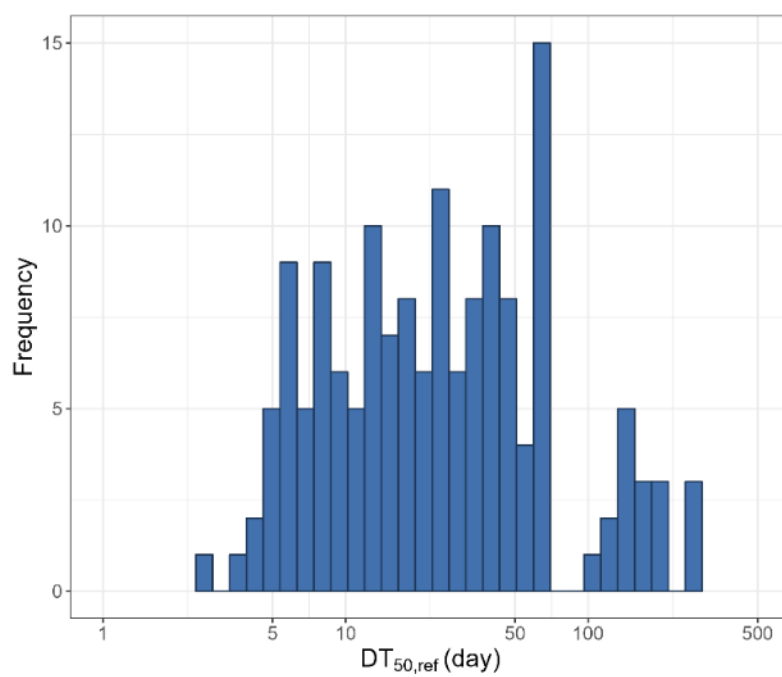


図 15 推定された $DT_{50,ref}$ のヒストグラム (n=153)

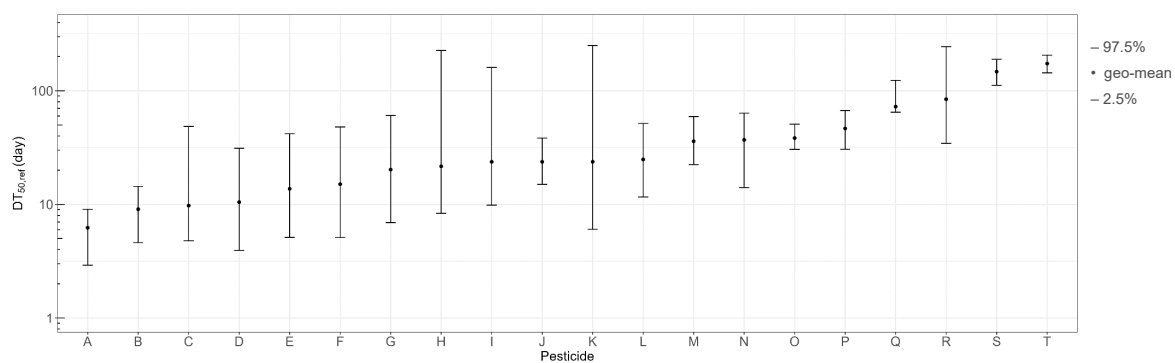


図 16 推定された $DT_{50,ref}$ の農薬中有効成分ごとの平均値プロット

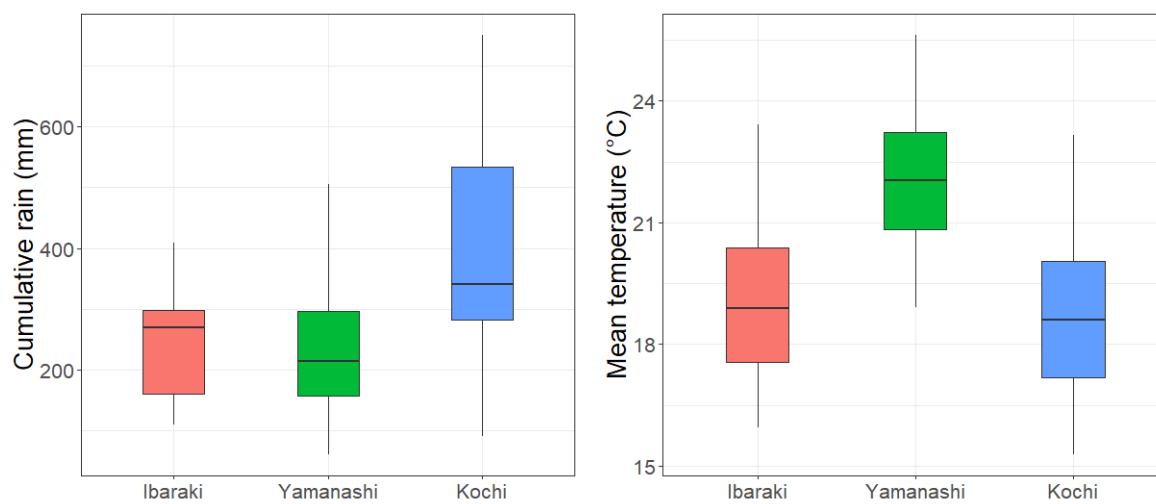


図 17 各県における積算降水量と平均気温の推移

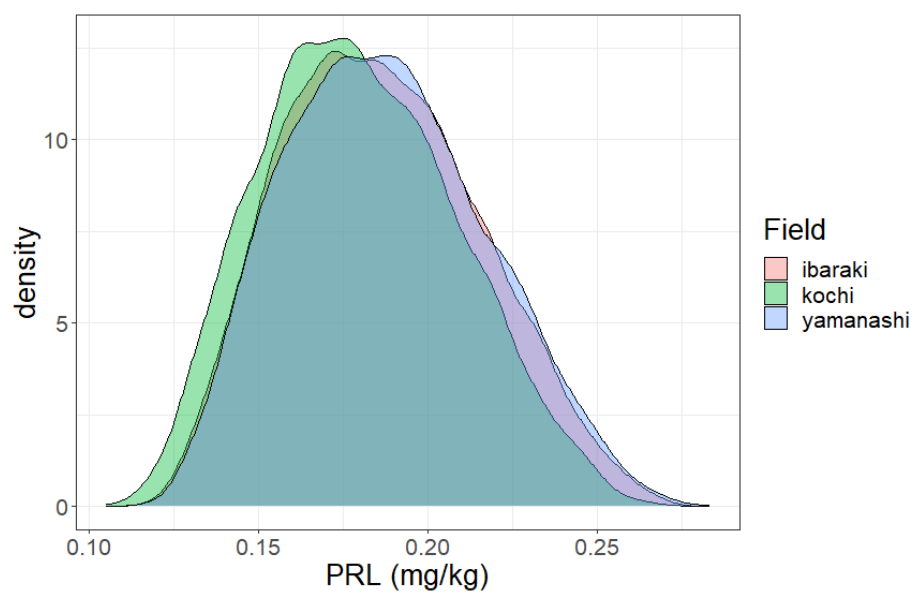


図 18 各県における PRL 密度分布

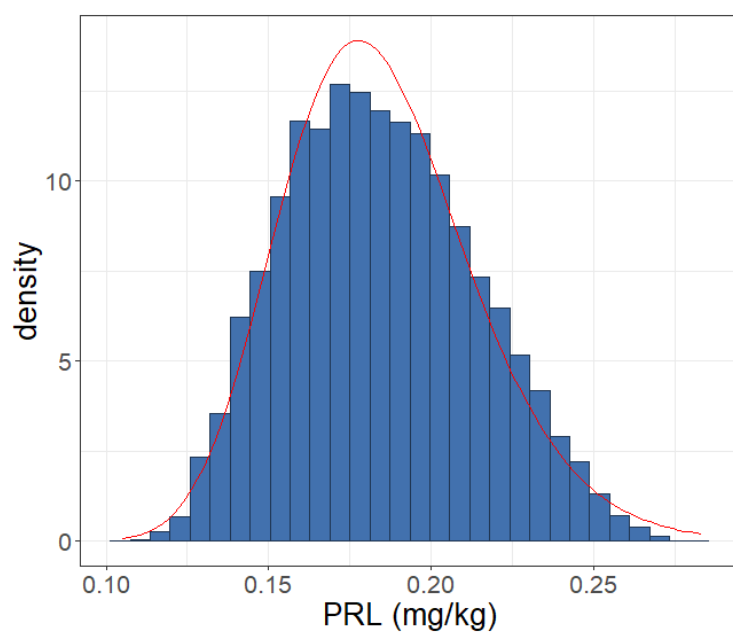
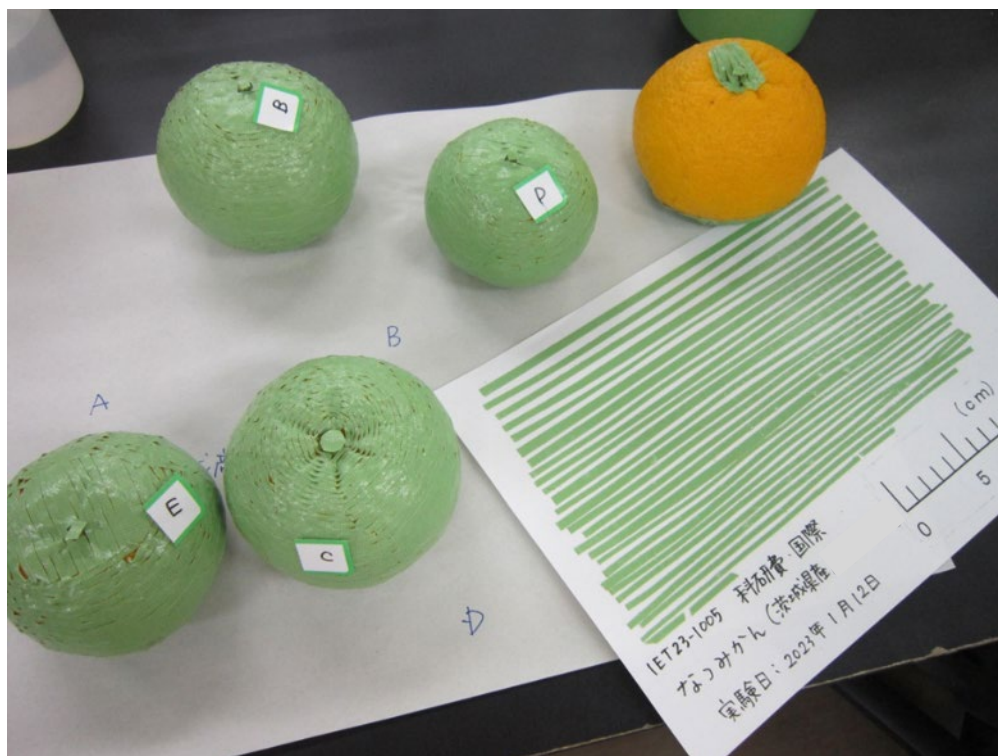


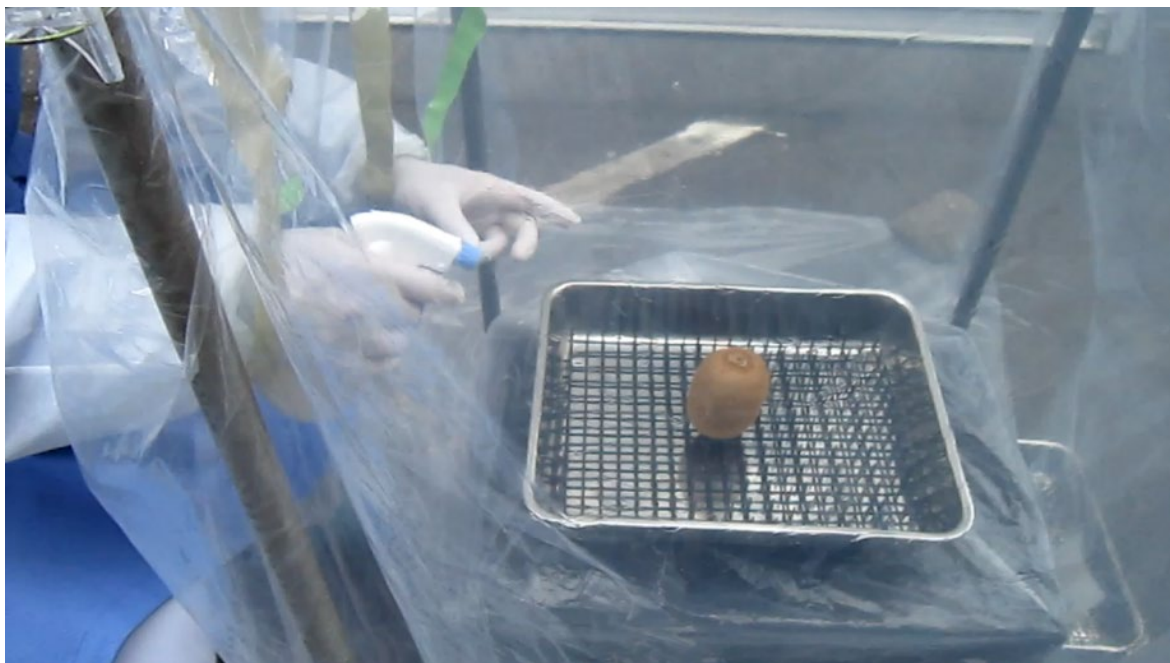
図 19 全シミュレーション結果にもとづく残留分布および対数正規分布へのフィッティング結果（赤線）



付録1 テープ法による表面積計測



付録2 ピール法による表面積計測



付録 3. 噴霧実験における農薬処理操作



付録 4. 噴霧処理したキウイー試料の風乾操作



付録 5. 比重の測定（左：レモン、右：オレンジ、手前：グレープフルーツ）

付録 6. 参考資料

- 1) 「農産物等の食品分類表」、<https://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-11130500-Shokuhinzenbu/0000159254.pdf> (2024 年 3 月 31 日閲覧)
- 2) “Principles and guidance on the selection of representative commodities for the extrapolation of maximum residue limits for pesticides to commodity groups”, CXG 84-2012, CODEX ALIMENTARIUS (Amended in 2017).
- 3) 「食品中の農薬の残留基準値設定の基本原則について」 2023 年 3 月 31 日改訂版、農薬・動物用医薬品部会、<https://www.mhlw.go.jp/content/11120000/001083405.pdf> (2024 年 3 月 31 日閲覧)
- 4) “Comparison of adherence tendencies of pesticide residues sprayed on small-, medium-, and large-sized tomatoes”, T. Nagata *et al.* (*J. Pestic. Sci.*, **46**, 352–359, 2021).
- 5) 「スイカ及びメロンの果実表面への農薬付着量の比較」, 長田拓也他, 第 41 回日本農薬学会 (2016).
- 6) 「有毛および無毛キウイフルーツ表面への農薬の付着性比較」, 飯島和昭他, 第 45 回農薬残留分析研究会 (2022).
- 7) “Prediction of Deposit Pesticides with Foliar Application on Surface of Fruits and Fruiting Vegetables by Weight difference before and after Washing with Water”, K. Iijima *et al.*, 15th IUPAC International Congress of Crop Protection Chemistry (2023).
- 8) 「農薬散布の繰り返し回数が果実・果菜類表面への付着量に与える影響」, 飯島和昭他, 日本農薬学会第 48 回大会 (2023).
- 9) “Numerical modelling of agricultural products on the example of bean and yellow lupine seeds” A. Anders *et al.* (*Int. Agrophys.*, **29**, 397-403, 2015).
- 10) “Numerical Modeling of the Shape of Agricultural Products on the Example of Cucumber Fruits” A. Anders *et al.* (*sustainability.*, **11**, 2798, 2019).
- 11) FOCUS: FOCUS Surface Water Scenarios in the EU Evaluation Process under 91/414/EEC, 2003.
- 12) “Estimating Half-Lives for Pesticide Dissipation from Plants” P. Fantke *et al.* (*Environ. Sci. Technol.*, **48**, 8588–8602, 2014).
- 13) 農林水産省「果肉・果皮等の作物残留試験が収載された試験委託事業」
https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_jigyoku/jigyoku.html (2024 年 3 月 31 日閲覧)
- 14) “Probabilistic assessment of herbicide runoff from Japanese rice paddies: The effects of local meteorological conditions and site-specific water management” K. Kondo *et al.* (*J. Pestic. Sci.*, **37**, 312-322, 2012).
- 15) OECD Maximum Residue Limit Calculator, <https://www.oecd.org/env/ehs/pesticides-biocides/oecdmaximumresiduelimitcalculator.htm> (2024 年 3 月 31 日閲覧)

- 16) 農林水産省「農薬を使用することができる作物群」 https://www.maff.go.jp/j/nouyaku/n_sasshin/group/sakumotu_bunrui.html (2024 年 3 月 31 日閲覧)
- 17) Food and Agriculture Organization of the United Nations: “FAO Plant Production and Protection Paper 225, Submission and Evaluation of Pesticide Residues Data for the Estimation of Maximum Residue Levels in Food and Feed,” Rome, Italy, 2016.
- 18) 農山漁村文化協会「農業技術大系：果樹偏」農山漁村文化協会 (1982)
- 19) “Variability of Pesticide Dissipation Half-Lives in Plants” P.Fantke *et al.* (*Environ. Sci. Technol.*, **47**, 3548–3562, 2013).