

平成 26 年度調査研究報告書

農薬の作物残留性に関する基礎研究：
既登録農薬のびわにおける残留性に関する研究

平成 28 年 3 月

一般財団法人残留農薬研究所
一般社団法人日本植物防疫協会

目次

[目的]	4
[要旨]	5
[試験指針]	7
1. 圃場試験	
2. 残留分析	
[試験実施場所]	7
1. 圃場試験	
2. 残留分析	
[調査対象農薬及び農作物の選定]	7
1. 選定した農作物	
2. 選定した農薬	
[調査対象農薬の入手]	8
[検討課題]	8
[試験実施内容]	8
1. 圃場試験	
2. 残留分析	
[結果及び考察]	16
1. 平成 26 年度新規試験	
1.1. 供試作物	
1.2. 果肉及び果皮における残留値及び濃度推移	
1.3. 各分析部位への残留農薬の分布	
1.4. 全果実相当の残留値及び濃度推移	
1.5. 果肉残留値と全果実相当残留値の比較	
2. 平成 24 年度から平成 26 年度のまとめ	
2.1. 供試作物	
2.2. 果皮及び果肉への残留性	
2.3. 全果実相当としての残留値	
2.4. 種子への残留性（補足事項）	
[まとめ]	23
[補足事項]	25
1. エチレンチオ尿素分析での分析操作の確認	
2. エチレンチオ尿素の損失低減方法の検討	
[謝辞]	26
[参考資料]	27

[附表]

表 1. 果肉及び果皮の残留値	28
表 2. 果肉残留値と国内残留基準との比較	33
表 3. 分布率及び全果実相当の残留値の算出結果	34
表 4. 果肉残留値と全果実相当残留値の比較	39
表 5. エチレンチオ尿素の分析に関する検討	41

[付図]

図 1. 果肉、果皮及び全果実相当における濃度推移	42
図 2. 果肉及び果皮への分布率の推移	47
図 3. 各部位における農薬の検出頻度	52
図 4. 農薬投下量と果皮残留値	53
図 5. 残留基準に対する果肉残留値及び全果実相当残留値の比較	57
図 6. 果肉分布率と物理化学的性質の比較	58
図 7. 全果実／果肉比の平均値の分布	59

[添付資料]

資料 1. びわ作物残留試験・圃場試験概要

資料 2-1. びわ作物残留試験・残留分析詳細① (H26_A 区_残留農薬研究所)

資料 2-2. びわ作物残留試験・残留分析詳細② (H26_A 区_北興化学工業株式会社)

資料 2-3. びわ作物残留試験・残留分析詳細③ (H26_B 区)

資料 3. 試料調製明細書

平成 24～26 年度調査研究総括報告書

[目的]

農産品中の農薬残留基準については、近年、国際連合食糧農業機関（FAO; Food and Agriculture Organization of the United Nations）や世界保健機関（WHO; World Health Organization）、経済開発協力機構（OECD; Organisation for Economic Co-operation and Development）などの国際機関を中心に、各国や地域の間で調和を図ってきている^{1, 2)}。そのような状況下で、我が国における食品中の残留農薬のリスク評価では、残留基準の適用部位や検査部位（以降は分析部位の総称で記載）、食品分類が諸外国と異なる農産品もあることから、国際的なリスク管理上の整合性に欠ける可能性がある³⁾。具体的には、各国の残留農薬データの相互活用に問題を生ずる可能性や、異なる分析部位の残留農薬検査により国際貿易上の問題を生ずる懸念が想定される。そのため、国内試験指針については、随時、国際標準への移行が図られてきている⁴⁾。国際標準と国内慣行での分析部位が相異なる農産品の内、キウイフルーツ、すいか、メロン及びびわの現行国内慣行では、農薬の主要な残留部位と推察される果皮を除いた果肉のみを対象としているのに対し、国際標準では果実全体を対象としており、国際標準との不整合が生じている。そのため、比較的生産量の多いキウイフルーツ、すいか及びメロンの3種農作物については、農林水産省が主導して果実全体を分析対象とした残留性調査が進められ、残留基準の見直しに向けた行政対応が始動している⁵⁾。本研究において調査対象としたびわは、比較的生産量が少なく収穫期が初夏であるため行政対応が難しいことその他、核果類と同様に果肉・果皮の部位別分析に加えて、種子重量による残留濃度の補正も必要となることなどの特有な対応を必要とする農作物である⁶⁾。

本事業では、国際標準との整合を図るための基礎データを収集することを目的として、平成24年度及び平成25年度にびわにおける合計23種の既登録農薬を対象に作物残留試験を実施した。果肉及び果皮を分析対象とし、得られた残留値から全果実相当の残留値を算出し、各部位における残留傾向や濃度推移などについて調査した。本年度は、本事業の最終年度となるため、びわの既登録農薬の内、未調査の4農薬を対象として同様に作物残留試験を実施した。さらに、平成24年度から平成26年度にかけて、得られたデータからびわにおける各部位への残留性や国際調和を図った場合の影響を評価した。

[要旨]

平成 26 年度試験では、びわの既登録農薬の内、本事業で未調査の 4 農薬を対象として、作物残留試験を実施した。果肉及び果皮ともに 4 農薬をいずれも検出したが、果肉ではカルタップは 3 圃場、アラニカルブは高知及び長崎の 2 圃場、カスガマイシン及びマンゼブ（二硫化炭素として）は長崎のみで検出した。果皮ではカスガマイシンが高知で不検出であった以外は、各圃場でそれぞれ検出した。本年度調査対象とした農薬はいずれも最終散布から収穫までの期間が長かったため、果皮においても比較的低濃度であった。各部位への残留農薬の分布比としては、アラニカルブ、マンゼブではほぼ果皮にのみ分布していたが、カスガマイシンでは果皮よりも果肉への分布が高くなる場合もあった。全果実相当の残留値としては、カスガマイシンなどでは、果肉及び果皮の濃度が低いうえ、種子重量による希釈を受けるため、定量限界未満となることもあった。調査対象農薬での全果実相当残留値と果肉残留値の比は、平均 1.46（カルタップ）～63.3（アラニカルブ）であった。

平成 24～26 年度の 3 年間としては、びわの既登録農薬 27 種について、各 3 例（千葉、高知、長崎の圃場で 1 例ずつ）の作物残留試験を実施した。びわ試料はそれぞれの地域で栽培される代表的な品種を選定した。27 種農薬は定められた使用方法の中で、高濃度の残留が見込める条件（希釈倍率、散布回数）で 2～6 種混用または単独で散布後、PHI が最短となる日を含む 3 または 4 時点で収穫し、果肉及び果皮を分析した。まず、我が国では現行残留基準の分析部位に含まれない果皮では、調査した全ての農薬を検出し、そのうち、カスガマイシンを除く 26 種農薬を全ての圃場で検出した。カスガマイシンは高知試料で全て定量限界未満であったが、他の 2 圃場では検出した。果皮における濃度は、特に初期濃度においては農薬の投下量と相関が認められた。散布した農薬が付着する果皮への残留性は各農薬成分の性質よりも、散布条件（薬液濃度、剤型）に影響を受けやすいことが示唆された。また、現行残留基準の分析部位である果肉では、27 種農薬中 17 農薬を検出した。比較的極性の高い農薬や果皮で高濃度検出した農薬の一部を果肉で検出した。散布条件に影響を受けやすい果皮に対し、果肉への残留性は農薬の物理化学的性質、特に水溶性に関する要因が影響を与えやすいことが示唆された。実際に、果肉と果皮での残留農薬の分布比を算出した場合、同程度の PHI で比較すると、極性が高い農薬ほど、果肉への分布が高くなる傾向が認められた。さらに、果肉と果皮での残留農薬の分布比は、残留濃度レベル、栽培品種、栽培環境の違いによる影響を受け難いことも示唆された。全果実相当の残留値を算出した場合、全ての農薬を検出することとなった。但し、カスガマイシンについては、果皮濃度が低く、果肉が定量限界未満（全果実相当算出時は最大リスクとして、定量限界相当の濃度を用いた）の場合、種子による希釈効果で、全果実としては定量限界未満となる場合もあった。全果実相当の残留値と現行残留基準（分析部位は果肉のみ）を比較すると、10 農薬が残留基準を超過した。評価部位を果肉から全果実へと変更することによる残留性評価への影響は、果肉では定量限界未満であった 10 農薬が全果実で検出されるようになり、同様に 6 農薬で残留値が 5 倍未満、3 農薬で 5～10 倍、7 農薬で 10～50

倍，1農薬では50倍以上になることが推定された。さらに，補足事項として16農薬については種子を分析したところ，7農薬を検出した。種子での残留値は果肉よりも低く，果実に占める重量の割合も少ないことから，種子濃度を無残留としても，全果実評価への影響はないことを確認した。

本事業では，現在びわへの使用登録のある27種農薬を対象に作物残留試験を実施し，通常の実験部位である果肉の他に，果皮や種子における残留性に関する知見を得た。さらに，全果実相当としての残留値の推定をし，諸外国と同様の部位を評価対象とした場合の影響を明らかにした。本事業により，作物での残留農薬の規制における国際調和への基礎的データを収集することができた。

[試験指針]

1. 圃場試験

「農薬作物残留試験の手引き（未定稿）」（平成 15 年 2 月 社団法人日本植物防疫協会・財団法人日本植物調節剤研究協会）に準拠して実施した。

2. 残留分析

「農薬の登録申請に係る試験成績について（12 農産第 8147 号農林水産省農産園芸局通知）中の「農作物等への残留性に関する試験」の「作物残留試験」の項目の記述に基づき実施した。

[試験実施場所]

1. 圃場試験

一般社団法人日本植物防疫協会（試験実施場所は以下の 3 圃場）

千葉：千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所

高知：一般社団法人日本植物防疫協会高知試験場

長崎：長崎県農林技術開発センター

2. 残留分析

一般財団法人残留農薬研究所

北興化学工業株式会社 開発研究所

[調査対象農薬及び農作物の選定]

調査対象の農作物及び農薬の選定については、次によることとした。なお、選定にあたっては農林水産省農薬対策室と協議を行った。

1. 選定した農作物

我が国と諸外国間で農薬残留基準の分析部位が異なる農作物であるびわ。（比較的収穫時期が早いため、年度単位で行われる行政対応では実施困難）

2. 選定した農薬

国内登録のある農薬のうち、新たに農薬 4 種類を選択した。

対象農薬：アラニカルブ（オリオン水和剤， $\log Pow=3.57$ ）

カスガマイシンー塩酸塩（カスミンボルドー水和剤， $\log Pow<-1.96$ ）

マンゼブ（ジマンダイセン水和剤， $\log Pow=0.26$ ）

カルタップ（パダン SG 水溶剤， $\log Pow=-0.95^*$ ）

* EPI suite⁷⁾での推定値。

残留基準 (ppm)

	残留基準(ppm)
アラニカルブ	2
カスガマイシン	0.2
ジチオカルバメート (ジネブ, ジラム, チラム, ニッケルビス (ジチオカーバメート), フェルバム, プロピネブ, ポリカーバメート, マンゼブ, マンネブ及びメチラムをそれぞれ二硫化炭素含量に換算したものの総和)	5
カルタップ (カルタップ, ベンスルタップをカルタップ含量に換算したものとチオシクラムをカルタップ含量に換算したものの総和)	3

[調査対象農薬の入手]

本事業の対象となる農薬については、一般的に使用されている農薬を用いて試験を行うことから、農業資材販売店において購入できるものと同一のものを入手した。

試験に際しては、製剤を一括購入し、各試験場に配付した。

[検討課題]

国内 3ヶ所で圃場試験を実施し、それらの試料を部位別分析（果肉及び果皮）した。得られた残留値を用いて、以下の事項について検討した。なお、これらの検討は農薬毎に行なった。

- ①果肉及び果皮における残留値及び濃度推移
- ②各分析部位への残留農薬の分布
- ③全果実相当の残留値及び濃度推移
- ④果肉残留値と全果実相当残留値の比較

[試験実施内容]

1. 圃場試験（圃場試験の詳細は資料 1 及び資料 3 を参照）

(1) 対象農作物

- びわ： 千葉（品種；田中，露地栽培，有袋栽培）
 高知（品種；茂木，露地栽培，有袋栽培）
 長崎（品種；長崎早生，施設栽培，有袋栽培）

(2) 試験区の設定及び供試農薬

処理区 2 区と無処理区 1 区を設けた。各試験区は定められた採取量の試料が

確保できる面積を設定した。前年の収穫後に試験農薬が使用されていない樹を供試した。試験期間中は試験農薬の周辺からの漂流飛散による汚染に注意した。以下に、試験区毎の供試農薬について示す。

<A区>

アラニカルブ（オリオン水和剤，有効成分 40.0%）

カスガイシンー塩酸塩（カスミンボルドー水和剤，有効成分 5.7%）

<B区>

マンゼブ（ジマンダイセン水和剤，有効成分 80.0%）

カルトップ（パダン SG 水溶剤，有効成分 75.0%）

<C区>

無処理

(3) 処理方法

試験農薬毎に指定の希釈倍数となるように混合して希釈した薬液を適正な散布圧力が保たれる散布機具を用いて 10 a 当り 400～652 L の割合で作物の大きさに合わせた十分量（葉から滴り落ちる程度）を散布した。薬液散布前に袋を外し，薬液が乾いた後袋をかけ直した*。

*作物残留試験では通常無袋栽培で行うが，正常な試料を採取するため散布時以外は有袋で管理した。

希釈倍数：

<A区> 2農薬散布

オリオン水和剤（1000倍），カスミンボルドー水和剤（1000倍）

<B区> 2農薬散布

ジマンダイセン水和剤（600倍），パダン SG 水溶剤（1500倍）

散布日*：

<千葉>

2014年1月16日～5月28日

<高知>

2014年1月22日～5月21日

<長崎>

2014年1月9日～5月13日

*散布日の詳細は資料3を参照

(4) 試料採取等

処理区 A 試料は、設定した採取日（3 回採取）に試験区内の偏りがないように採取した。試料は、試験地域の出荷基準内、かつできるだけ大きさのそろった果実 2kg 程度を採取した。試料は、残留農薬研究所及び北興化学工業株式会社 開発研究所にそれぞれ 0.9～1.7kg 程度ずつ送付した。

処理区 B 試料は、設定した採取日（4 回採取）に試験区内の偏りがないように採取した。試料は、試験地域の出荷基準内、かつできるだけ大きさのそろった果実 2kg 以上を採取し、残留農薬研究所に送付した。

無処理区試料は、農薬汚染を受けないように処理区の採取前に市場出荷が可能な果実を採取し、残留農薬研究所には 6kg 以上、北興化学工業株式会社 開発研究所には 1.5kg 以上送付した。

試料採取日*：

<千葉>

2014 年 6 月 3 日，6 月 4 日，6 月 11 日，6 月 18 日，6 月 19 日

<高知>

2014 年 5 月 22 日，5 月 26 日，5 月 28 日，6 月 2 日，6 月 4 日，
6 月 10 日，6 月 11 日

<長崎>

2014 年 5 月 12 日，5 月 20 日，5 月 27 日，6 月 3 日

*採取日の詳細は資料 3 を参照

2. 残留分析（残留分析の詳細は資料 2-1，資料 2-2 及び資料 2-3 を参照）

(1) 残留分析

a) 分析対象物質

処理区試料は試験区毎に散布した農薬が異なる為、各試験区における分析対象物質を以下に示す。

<A 区>

アラニカルブ，カスガマイシン*の 2 成分

* 北興化学工業株式会社 開発研究所にて分析。

<B 区>

マンゼブ*，二硫化炭素*，エチレンチオ尿素，カルタップ**，ネライストキシン**の 5 成分

* マンゼブは分析過程において発生した二硫化炭素を定量し，二硫化炭素濃度として，評価した。

** カルタップはネライストキシンに変換して，定量し，ネライストキシン含量に換算係数を乗じて，カルタップ濃度を求めて評価した。

b) 試料調製

< C 区 (無処理区) >

① 残留農薬研究所

受領した試料は全体の重量を量った後、アラニカルブ分析用試料及びカルタップ分析用試料として各 1 kg を取り分け、残りをマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。さらに、果皮を除去した後、包丁で縦に切れ目を入れ、2 つに分けて種子を除き、果肉、果皮及び種子の重量をそれぞれ量った。アラニカルブ分析用試料の果肉及び果皮は、試料 500 g に対して 0.2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 8) 200 g 及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 g をそれぞれ加えてミキサーで均一化し、分析に供した。マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料の果肉は、各々を 2 分割したもののから 1 つを取り、有姿試料を 2 組作製した。その 1 組は 5 mm 角程度に細切し、マンゼブ分析用試料とし、分析に供した。残りの 1 組はミキサーで均一化し、エチレンチオ尿素分析試料とし、分析時まで密封して冷凍保存 (-20°C 設定) した。果皮は、袋の中でよく混合した後、無作為に取り、有姿試料を 2 組作製した。その 1 組は細切し、マンゼブ分析用試料とし、分析に供した。残りの 1 組はミキサーで均一化し、エチレンチオ尿素分析用試料とし、分析時まで密封して冷凍保存した。カルタップ分析用試料の果肉及び果皮は、ミキサーで均一化し、分析に供した。

なお、各試料は使用後、密封して冷凍保存した。また、それぞれ量った果肉重量、果皮重量及び種子重量を用いて果肉/果皮/種子重量比 (%) を算出した。

② 北興化学工業株式会社 開発研究所

受領した試料は果実の個数及び重量を記録した。全ての果実について果梗を除去後、果肉と果皮に分けて、果皮及び果梗の重量を測定した。ついで、果肉と種子を分別し、果肉と種子各々の重量を測定した。果肉は細断したものを 2 分割し、ひとつを分析用、もうひとつを保存用としてそれぞれの容器に入れて密封し、-20°C 以下に保存した。分析用の果肉試料は分析時にミキサーを用いて磨砕均一化した。果皮は細切し、果皮試料の重量の 2 倍量の超純水を加えミキサーを用いて磨砕均一化した。磨砕均一化したものを 2 分割し、ひとつを分析用、もうひとつを保存用としてそれぞれの容器に入れて密封し、-20°C 以下に保存した。磨砕均一化した果皮試料を分析に供した。測定した果肉、果皮及び種子の重量から各部位の重量比 (%) を算出した。

< A 区 >

① 残留農薬研究所

受領した試料は重量を量り、果梗を除去した。果皮を除去した後、包丁で縦に切れ目を入れ、2 つに分けて種子を除いた。果肉、果皮及び種子の重量をそれぞれ

れ量った。以降の操作は<C区>の①におけるアラニカルブ分析用試料と同じ。
②北興化学工業株式会社 開発研究所

<C区>の②と同じ。

<B区>（以下に示す試料番号の詳細については資料1または資料3を参照）
試料番号 B-1 及び B-2 [マンゼブ及びエチレンチオ尿素は各試料を取り合わせて分析。カルタップは各試料をそれぞれ分析]

受領した B-1 及び B-2 試料はそれぞれ全体の重量を量った後、各試料より果実を約 1.5 kg ずつ取り合わせ、マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とし、各試料の残りをカルタップ分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。以降の操作は<C区>の①におけるマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料、カルタップ分析用試料と同じ。

試料番号 B-3 [マンゼブ及びエチレンチオ尿素を分析]

受領した試料は全体の重量を量った後、全量または複数の箱（試験区毎）で受領した場合にはそれぞれより等量の果実を取り合わせた。試料は果梗を除去した。以降の操作は<C区>の①におけるマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料と同じ。

試料番号 B-4 [マンゼブ、エチレンチオ尿素及びカルタップをそれぞれ分析]

受領した試料は全体の重量を量った後、果実を約 1.5 kg 取り、マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とし、残りをカルタップ分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。以降の操作は<C区>の①におけるマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料、カルタップ分析用試料と同じ。

c) 分析法の概要

c-1) A区

c-1-1) アラニカルブ

試料をアセトンで抽出し、C₁₈ ミニカラムで精製した後、LC-MS/MS を用いて定量した。

c-1-2) カスガマイシン

試料を酢酸酸性下の水で抽出し、ポリマー系ミニカラム及び強陽イオン交換ミニカラムの連結カラムで精製した後、LC-MS/MS を用いて定量した。

c-2) B区

c-2-1) マンゼブ及び二硫化炭素

試料に塩酸及び塩化第一スズを加えて加熱加水分解し、発生する二硫化炭素を冷却したエタノールに捕集し、GC(FPD-S)を用いて定量した。

c-2-2) エチレンチオ尿素

試料を含水メタノールで抽出し、多孔性ケイソウ土カラム及び C₁₈ ミニカラム

で精製した後、LC-MS/MS を用いて定量した。

c-2-3) カルタップ

試料を L-システイン塩酸塩含有塩酸で抽出し、塩化ニッケル及びアンモニア水を加えて加水分解及び酸化し、ネライストキシシンに変換する。多孔性ケイソウ土カラム及び NH₂ ミニカラムの連結カラムで精製した後、GC(NPD)を用いて定量した。

d) 定量限界

いずれの分析対象物質も 0.01 ppm (但し、マンゼブは二硫化炭素として 0.005 ppm, マンゼブとしては 0.01 ppm)

e) 添加回収

分析部位毎に 2 または 3 濃度 (0.01~10 ppm) を各 5 または 6 連で実施した。エチレンチオ尿素を除く 5 成分は果肉及び果皮ともに良好な結果 (平均回収率 80~117%, RSDr ≤ 9.8) が得られた。エチレンチオ尿素では果皮での添加回収試料では良好な結果が得られたが、果肉では平均回収率は 36%以下と不良であった。このことについて、[補足事項] として追加実験した。

アラニカルブ :	果肉 ;	0.01 ppm 添加	101% (RSDr 4.1%)	
		0.5 ppm 添加	86% (RSDr 3.4%)	
	果皮 ;	0.01 ppm 添加	109% (RSDr 7.1%)	
		0.5 ppm 添加	99% (RSDr 3.2%)	
		10 ppm 添加	93% (RSDr 1.9%)	
	カスガマイシン :	果肉 ;	0.01 ppm 添加	103% (RSDr 8.4%), 96% (RSDr 7.9%)
0.2 ppm 添加			100% (RSDr 3.7%), 96% (RSDr 1.4%)	
果皮 ;		0.01 ppm 添加	104% (RSDr 2.7%), 97% (RSDr 4.8%)	
		0.2 ppm 添加	89% (RSDr 1.0%), 93% (RSDr 1.3%)	
マンゼブ :		果肉 ;	0.01 ppm 添加	107% (RSDr 5.9%)
			1 ppm 添加	86% (RSDr 2.8%)
	果皮 ;	0.01 ppm 添加	113% (RSDr 8.2%)	
		1 ppm 添加	103% (RSDr 9.8%)	
	2 ppm 添加	80% (RSDr 5.3%)		
	エチレンチオ尿素 :	果肉 ;	0.01 ppm 添加	36% (RSDr 11.4%)

		1 ppm 添加	6% (RSDr 38.0%)
	果皮 ;	0.01 ppm 添加	100% (RSDr 12.6%)
		1 ppm 添加	82% (RSDr 4.4%)
カルタップ :	果肉 ;	0.01 ppm 添加	90% (RSDr 2.6%)
		1 ppm 添加	80% (RSDr 2.1%)
	果皮 ;	0.01 ppm 添加	102% (RSDr 1.7%)
		1 ppm 添加	81% (RSDr 2.8%)
		2 ppm 添加	81% (RSDr 9.7%)
ネライストキシンしゅう酸塩 :			
	果肉 ;	0.008 ppm 添加	111% (RSDr 2.4%)
		0.8 ppm 添加	88% (RSDr 2.2%)
	果皮 ;	0.008 ppm 添加	117% (RSDr 1.0%)
		0.8 ppm 添加	96% (RSDr 5.2%)
		1.6 ppm 添加	87% (RSDr 9.7%)

RSDr : 併行相対標準偏差

(2) 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」(平成9年4月1日付け衛食第117号厚生省生活衛生局食品保健課長通知)に基づき、内部精度管理を行った。

実施内容:分析法の精度確認用として、各分析部位の処理区試料及び保存安定性の確認試料を分析する都度、それぞれの添加回収試料(1濃度1検体)と無処理区(1検体)を併行分析した。なお、添加濃度はネライストキシンしゅう酸塩では0.08 ppm, その他の成分は0.1 ppmとした。(果肉及び果皮それぞれで実施)

併行分析試料の分析結果は、果肉試料のエチレンチオ尿素のみ、低回収率(4または11%)であったが、その他の結果はいずれも良好であった。

アラニカルブ : 総計 16 回, 回収率 81~105%, 無処理区全て<0.01ppm

カスガマイシン : 総計 10 回, 回収率 83~94%, 無処理区全て<0.01ppm

マンゼブ : 総計 22 回, 回収率 73~103%, 無処理区全て<0.01ppm

エチレンチオ尿素 : 総計 7 回, 回収率 4~85%, 無処理区全て<0.01ppm

カルタップ : 総計 14 回, 回収率 71~91%, 無処理区全て<0.01ppm

ネライストキシンしゅう酸塩 :

総計 14 回, 回収率 81~96%, 無処理区全て<0.01ppm*

*カルタップとして

(3) 保存安定性試験

均一化した各無処理試料にカスガマイシン及びエチレンチオ尿素を添加し、冷凍暗所（-20℃設定）に凍結保存した。一定期間保存した後、同様に分析して回収率を求め、保存中の安定性を評価した。なお、添加濃度はカスガマイシンでは 0.2 ppm，エチレンチオ尿素は 1 ppm とした。また、分析試料到着後、直ちに分析を実施したアラニカルブ、マンゼブ、カルタップについては、保存安定性試験は実施しなかった。

保存安定性試験の結果は、カスガマイシンでは各分析部位で平均回収率 70%以上であり、問題は認められなかった。エチレンチオ尿素は果肉、果皮ともに 8%以下と不良であった。

カスガマイシン： 保存期間 28～115 日間，平均回収率 82～95%

エチレンチオ尿素： 保存期間 69～191 日間，平均回収率 1～8%

[結果及び考察]

1. 平成 26 年度新規試験

1.1. 供試作物

各圃場より受領したびわ試料の試料重量及び受領時の作物写真を資料 2-1~2-3 の第 9 項及び第 10 項にそれぞれ示す。また、圃場試験の概要を資料 1 に示す。

供試したびわの品種は千葉試料では田中，高知試料では茂木，長崎試料では長崎早生であった。栽培形態は千葉及び高知圃場では露地での有袋栽培，長崎圃場では施設での有袋栽培であり，いずれも散布時のみ袋を外して，散布後，再び袋掛けをした。各分析に用いた平均個体重量は千葉試料で 61.8~75.7 g/個，高知試料で 24.0~37.1 g/個，長崎試料で 30.5~44.4 g/個であった。果皮の厚さ（残留農薬研究所での分析試料のみ）は実測値で千葉試料 0.3~2.7 mm，高知試料 0.4~2.7 mm，長崎試料 0.2~2.8 mm であった。果肉，果皮及び種子の重量比率は，残留農薬研究所で前処理した試料では，果肉で 53~66%，果皮で 19~30%，種子で 14~21% であり，北興化学工業株式会社 開発研究所で前処理した試料では，果肉で 71~80%，果皮で 6~11%，種子で 13~21% であった。いずれも，圃場間で大きな差はなかったが，分析機関により果皮の剥き方に差があることが示された。また，各試験区内において，果実の外観や大きさ（個体重量及び各部位の重量比）について特段の変化はなく，試験期間中の果実の肥大成長は認められなかった。

1.2. 果肉及び果皮における残留値及び濃度推移

果肉及び果皮における残留値を表 1 に示す。また，果肉及び果皮における濃度推移を図 1（上段及び中段）に示す。現行の規制対象ではないが分析対象としたマンゼブ代謝物のエチレンチオ尿素については，分析操作中での消失（添加試料からの回収率不良）が認められ，さらに，保存安定性も不良であったため，本事業では残留性評価に有効な知見は得られなかった。

我が国における現行残留基準の分析部位である果肉では，測定対象とした 5 成分の内，エチレンチオ尿素を除く 4 成分を検出した。その内，カルタップのみ 3 圃場全てで検出した。また，アラニカルブは高知及び長崎の 2 圃場で検出し，カスガマイシン及び二硫化炭素（マンゼブ）は長崎圃場でのみ検出した。さらに，得られた残留値と残留基準の比較を表 2 に示す。いずれの農薬についても残留基準を超過するものはなかった。果肉での経時的な濃度推移をみると，カルタップ及びカスガマイシン（長崎のみ）では経時的な減衰傾向がみられた。アラニカルブ及び二硫化炭素はいずれも 1 回目の採取では定量限界未満であったが，2 回目以降の採取で若干検出した。

果皮では，分析対象とした成分の全てを検出した。検出濃度が高かった成分は最終散布から収穫までの日数が短いアラニカルブで，その濃度は 1.52~5.76 ppm であった。本年度に対象とした農薬はアラニカルブを除き，最終散布から収穫までの日数が 59 日

以上と前年度までの試験と比較して長かったため、果皮の残留値は全体的に低くなった。また、二硫化炭素については長崎の無処理区試料から 0.006 ppm 検出した（処理区試料での最高検出濃度は 0.702 ppm）。果皮での濃度推移は、アラニカルブは千葉及び高知では横ばいまたは減衰傾向であったが、長崎では経時的に上昇した。長崎試料については同一の樹から採取したカスガマイシンも同様の傾向を示していた。試料の採取期間に、果実の個体重量や各部位の重量比及び外観に特段の変化は認められなかったことから、この傾向は果実の生育の違いによるものではないと推察した。二硫化炭素の残留値は、高知は減衰傾向であったが、長崎では 3 回目の採取試料（138 日後）で検出濃度が上昇した。また、カルタップではいずれの圃場においても経時的な減衰傾向が認められた。

1.3. 各分析部位への残留農薬の分布

果肉及び果皮の残留値及び重量比より算出した農薬の分布率を表 3 に、果肉で検出した農薬の分布率の推移を図 2 にそれぞれ示す。

各部位における残留値が定量限界未満の場合、表 3 では、残留値の最大リスクを仮定して、定量限界相当の濃度を用いて分布率を算出した。しかしながら、過剰評価であることは明らかなため、本項における評価対象からは除外した。また、図 2 では、定量限界未満の場合、分布率は 0% として示した。各部位ともに定量限界未満の場合は図示しなかった。なお、種子については前年度までと同様に諸外国に従い、全て無残留（0 ppm）と仮定して取り扱った。

果肉と果皮への分布は、ほとんどの場合、前年度の結果と同じく果皮への分布が多く、特にアラニカルブ、二硫化炭素及びエチレンチオ尿素ではほぼ果皮にのみ分布していた。また、処理後の経過日数が長いカスガマイシンでは、果皮での濃度が低いため、果肉で検出した場合には、果皮よりも果肉への分布率が高く算出された（カスガマイシンで果肉分布率が最大 69%）。

1.4. 全果実相当の残留値及び濃度推移

果肉及び果皮の残留値及び重量比より算出した全果実相当の残留値を表 3 に示す。また、全果実相当の濃度推移を図 1（下段）に示す。

全果実相当での残留値が高かったのは果皮と同じくアラニカルブで 0.34～1.25 ppm 検出した。一方、千葉試料のカスガマイシンや一部の長崎試料のエチレンチオ尿素では、果皮で検出したにも関わらず、無残留と仮定した種子重量による希釈効果で、その計算値は定量限界未満となった。

全果実相当での濃度推移としては、概ね前年度までと同様に、果皮での濃度推移と類似の挙動となった。長崎試料のカスガマイシンでは、果皮濃度は上昇しているのに対し、全果実相当濃度では 0.02 ppm で一定となった。これは果皮の重量比が少ないため、

果皮での残留値の減衰による影響が小さかったためと考えられる。

1.5. 果肉残留値と全果実相当残留値の比較

果肉で検出した 4 成分について、全果実相当残留値を果肉残留値で除した比（全果実／果肉比）を算出し、表 4 に示す。果肉の残留値が定量限界未満の場合は、評価対象から除外した。

農薬毎にみた全果実／果肉比の平均は 1.46（カルタップ）～63.3（アラニカルブ）であった。本年度の対象農薬は果肉も果皮も残留値が低く、また、検出頻度も低かったため、全果実／果肉比が算出できる試料は少なかった。そのため、カルタップ以外は圃場内や圃場間での比較はできなかった。カルタップは果肉と果皮の濃度推移が類似していることもあり、圃場内での全果実／果肉比は近い値となった。さらに、圃場間では検出濃度に差が見られたが、全果実／果肉比は概ね近い値（1.00～2.50）であった。

2. 平成 24 年度から平成 26 年度のまとめ

本事業ではびわへの農薬登録のある 27 種農薬について、3 年間に分けて作物残留試験を実施し、果肉及び果皮への残留性を調査した。また、平成 24 年度に調査対象とした農薬については補足事項として種子についても調査した。

本項では、3 年間で得られたデータについての取り纏めをする。前年度以前で対象とした農薬の分析法ならびに分析結果の詳細は、本報告書中には特に記載しない。なお、異性体や代謝物等の分析対象成分が複数あるものについては、本項では残留基準が設定されている化合物としての含量値として評価する。

2.1. 供試作物

本事業は 3 年間に渡り、千葉、高知及び長崎の各圃場で栽培したびわを用いた。びわの品種はそれぞれの地域で栽培される代表的な品種として、千葉では田中、高知では茂木、長崎では茂木または長崎早生を用いた。栽培形態は、主に有袋栽培であったが、平成 24 年度の高知では無袋栽培とした。なお、有袋栽培の場合、農薬を散布する際、一時的に袋を外し、散布後、再度袋掛けをした。本条件は一般的なびわの栽培形態である有袋栽培よりも、試験の目的から高濃度の残留を見込めるよう意図したものである。また、長崎の一部試料（平成 25 年度の一部及び平成 26 年度）については施設栽培としたが、その他は全て露地栽培とした。

得られた試料の重量は、千葉で 55.0～90.7 g/個、高知で 24.0～35.4 g/個、長崎で 25.5～38.6 g/個（茂木品種）、30.5～48.2 g/個（長崎早生品種）であった。圃場間の重量差は主に品種差によるものと考えられた。また、同品種でも試験年度により、平均個体重量間に若干の差が認められた。さらに、各部位の総平均重量比率（果肉：果皮：種子）は、残留農薬研究所で調製した場合、千葉で 63：18：19、高知で 63：21：16、長崎で

63 : 21 : 16 (茂木及び長崎早生品種は同じ比率) であり、北興化学工業株式会社 開発研究所で調製した場合、千葉で 73 : 8 : 19, 高知で 75 : 10 : 15, 長崎で 79 : 8 : 13 (長崎早生品種) であった。品種差を含めた圃場間での違いは認められなかったが、試料調製作業 (前処理) において果肉と果皮を分離する際に、実験施設間で若干の相違が認められた。なお、平成 25 年度試験の長崎試料の一部では経時的な個体重量の増加や、重量比で果肉の増量、果皮の減少など試験期間での果実の成熟が認められた (外観も未熟な様子から次第に熟していくよう変化)。その他の試料で試験期間中の個体重量や各部位の重量比に変化はなく、果実の肥大・成長は認められなかった。

2.2. 果皮及び果肉への残留性

本事業では各農薬製剤について、定められた使用方法の中で、高濃度の残留が見込める条件 (希釈倍率, 散布回数) で散布し、収穫前日数 (PHI; Pre-Harvest Interval) が最短となる日を含む 3 または 4 時点で収穫したびわを分析した (それぞれ 3 例の減衰試験)。分析部位は、日本において農薬の残留基準が適応される果肉と、それに含まれない果皮とした。残留分析における定量限界は分析対象成分毎に 0.01 ppm に設定したが、マンゼブについては規制対象の二硫化炭素として 0.005 ppm とした (マンゼブとしては 0.01 ppm)。さらに、各部位における検出頻度を図 3 に示す。

果皮では、調査対象とした 27 種農薬を全て検出した。27 農薬の内、カスガマイシンを除く 26 農薬は全 3 圃場において 1 時点以上で検出した。カスガマイシンは高知試料では全時点で定量限界未満であったが、他の 2 圃場では検出した。カスガマイシンは PHI が長く、特に高知では PHI が 112~126 日と長かったことが、この要因として推察された。本事業での対象農薬はいずれも処理方法が散布であるため、農薬が直接付着する果皮では高濃度で検出した。具体的には、最も高濃度で検出したのはイプロジオンで 8.95~48.5 ppm であった。その他、プロシミドン (14.0~22.4 ppm) やメパニピリム (2.56~16.0 ppm) など高濃度検出した。高濃度検出した農薬はいずれも散布条件で高濃度となる要因がみられた。散布量, 希釈倍率, 製剤含有率及び散布回数から算出した農薬の有効成分の投下量と、PHI の 1 日, 7 日, 14 日における果皮での残留値の関係を図 4 に示す。各 PHI で対応する農薬が異なる為、例数や傾向に差があるが、概ね投下量と果皮での残留値には相関関係が示唆された。特に PHI が 1 日の場合、良好な相関が得られた ($r > 0.74$)。PHI が 7 日及び 14 日の場合は、残留農薬の経時的な減衰傾向が変動するため、いずれの圃場においても PHI が 1 日の場合よりも相関性が悪くなる傾向が示唆された。また、異なる圃場を合わせて解析すると、圃場により栽培環境, 品種, 樹の茂み具合 (嵩高さ), 散布方法などが異なることから、圃場毎の場合よりも投下量と果皮残留値の相関は低かった。なお、図 4 に示すとおり、PHI 7 日及び 14 日のみで含まれるアラニカルブ (投下量 : 千葉 ; 1.2 kg a.i/10 a, 高知 ; 0.8 kg a.i/10 a, 長崎 ; 1.25 kg a.i/10 a) 及びマラソン (投下量 : 千葉 ; 0.548 kg a.i/10 a, 高

知；0.5 kg a.i/10 a, 長崎；1.16 kg a.i/10 a) は、投下量に対する果皮残留値は他の農薬と比べて低かった。アラニカルブは、光分解半減期が 6 時間と短いことが理由として考えられた。マラソンについては、供試農薬製剤の中で唯一の乳剤であるが、投下量に対する残留性が低い要因は不明であった。以上のことから、散布処理剤の果皮での残留値は、易分解性などの場合を除き、各成分の物理化学的性質よりも散布条件及び栽培環境による影響が大きいことが示唆された。当該試験においては、効率的に残留性データを取得する為に、複数製剤を混用散布したため、必ずしも個々の薬剤に最適な処理条件ではない場合も含まれたが、果皮での経時的な推移としては、概ね減衰傾向が認められた。また、混用で散布し、同一の試料から分析した農薬は、類似の挙動を示す傾向を確認した。

果肉では、調査対象とした 27 種農薬の内、17 農薬（対象農薬の 63%）をいずれかの圃場試料で 1 時点以上検出した。その内、3 圃場全ての試料で検出したのは 11 農薬（同 41%）、2 圃場で検出したのは 2 農薬（同 7%）、1 圃場のみで検出したのは 4 農薬（同 15%）であった。果肉で検出した農薬はいずれも比較的高極性または果皮で高濃度検出した農薬であり、特に、極性の高い農薬は検出頻度及び残留値は高くなった。具体的には、最も高濃度で検出したのはプロシミドンで 0.50~1.32 ppm であった。その他、アセタミプリド（0.18~0.63 ppm）やイプロジオン（0.08~0.54 ppm）なども比較的高濃度で検出した。図 5 に我が国の残留基準に対する本事業での最大残留値の比率を示した。既存残留データの実施時期が古い農薬については、現行残留試験での残留値が高めになることも予測されたが、当該残留調査の果肉での残留値が事情完了時点での残留基準を超過した事例はなかった。また、果肉における経時的な濃度推移には、特に一定の傾向・特徴は認められなかった。

果皮と果肉の残留値と各部位の重量比から、果皮及び果肉への分布率を算出した。果肉で検出した 17 種の農薬のみを評価対象としたところ、最も果肉への分布が高かったのはカスガマイシンで最高 69% であり、唯一果肉への分布率が果皮よりも高かった。カスガマイシンは水溶性が非常に高く ($\log Pow < -1.96$)、果肉への移行が生じやすかったこと、散布後の経過日数が 64 日で長く、果皮での残留値が低かったこと、さらに、各部位における重量比が果肉：果皮：種子で 80：6：14 と果肉重量が多く、果皮重量が少なかったことなどが、果肉への分布率が他よりも高くなった要因と推察された。その他に、果肉への分布率が高かった農薬は、カルタップ（最高 49%、 $\log Pow$ 計算値 -0.957 ）、アセタミプリド（最高 42%、 $\log Pow$ 0.8）、ジノテフラン（最高 37%、 $\log Pow -0.549$ ）などであった。果肉への分布が高くなった農薬はいずれも水溶性の高いものであったため、図 6 に極性を示す指標 ($\log Pow$ 及び水溶解度) と果肉分布率の関係プロットした。果肉分布率は経過日数による影響を少なくするため、散布後 7、8 または 14 日後のデータに限定し、その内、経過日数が短いものを採用した。合計 72 点（24 農薬×3 圃場）のデータでみたところ、水溶性が高い農薬ほど、果肉分布率は

高くなる傾向が認められた。log Pow 4 以上または水溶解度 1 mg/L 以下の農薬はほとんど果肉への分布は認められず、一方、log Pow 2 または水溶解度 10 mg/L 程度を境に果肉への分布率が増加した。また、分布率と残留値についてみると、果肉及び果皮での残留値に関係なく、分布率は比較的近い値であった。具体的には、イミダクロプリド散布 7 日後試料の場合、その残留値は千葉試料では果肉で 0.18 ppm、果皮で 3.25 ppm であり、果肉分布率は 23% であった。高知試料では果肉で 0.06 ppm、果皮で 0.63 ppm であり、果肉分布率は 22% であった。長崎試料では果肉で 0.26 ppm、果皮で 4.45 ppm であり、果肉分布率は 23% であった。果皮での残留値としては、高知と長崎でおよそ 7 倍の違いが認められたが、果肉及び果皮への分布は類似していた。その他の農薬でも同様の傾向が認められたことから、果皮及び果肉への残留農薬の分布は、残留値や品種、栽培環境などの要因よりも、各農薬での物理化学的性質による影響が大きいことが示唆された。

2.3. 全果実相当としての残留値

果皮と果肉の残留値と各部位の重量比から、全果実相当としての残留値を算出した。その際、各部位における残留値が定量限界未満であった農薬については最大リスクを考慮して、定量限界相当の残留値を用いた。さらに、諸外国での方法と同様に種子は無残留と仮定した。なお、種子への残留については平成 24 年度及び平成 25 年度における本事業の補足事項として、全果実としての残留値にほとんど影響を与えないことを確認した。

全果実としての残留値を算出すると、調査対象とした 27 種農薬の全てをいずれかの圃場試料で 0.01 ppm 以上検出する結果となった。27 農薬の内、カスガマイシンを除く 26 農薬は 3 圃場全てで 1 時点以上検出した。カスガマイシンは長崎試料でのみ 0.02 ppm となり、他の 2 圃場では 0.01 ppm 未満となった。高知試料でのマラソンの一部や、千葉試料でのカスガマイシンなどでは、一部の果皮試料では定量限界相当を検出したが、果肉では定量限界未満の場合は、無残留の種子による希釈効果で全果実相当の残留値は定量限界未満となった。全果実として最も高濃度で検出したのはイプロジオンで 1.66~6.59 ppm であった。その他、プロシミドン (3.01~6.49 ppm) やメパニピリム (0.48~2.04 ppm) なども比較的高濃度で検出した。全果実において高濃度で算出された農薬は、いずれも果皮試料において高濃度検出しており、全果実としての残留値は、試料重量の大部分を占めるが残留値の低い果肉ではなく、試料重量の比率は低いが残留値の高い果皮の影響が大きいことが示唆された。現行の残留基準（分析部位は果肉）と算出した全果実としての残留値の比較を図 5 に示す。果肉の残留値としては本事業完了時点での残留基準を超過したものはなかったが、全果実としては、10 農薬で果肉に対する現行の残留基準を超過した。その内、4 農薬は果肉のみでは全て定量限界未満であった。現行分析部位である果肉から、将来的に全果実での残留性評価に変更さ

れることを想定し、全果実相当の残留値と果肉残留値の比（全果実／果肉比）を算出した。なお、残留値の全果実／果肉比は果肉で検出した 17 種農薬のみで算出した。農薬毎の全果実／果肉比の平均値を度数分布として図 7 に示す。全果実／果肉比の平均値が 5 未満（全果実の残留値が果肉残留値の 5 倍未満）であったのは 6 農薬、同比 5～10 は 3 農薬、同比 10～20 は 1 農薬、同比 20～30 は 2 農薬、同比 30～40 は 3 農薬、同比 40～50 は 1 農薬、同比 50 以上は 1 農薬であり、およそ半数の農薬は、全果実／果肉比 10 未満であった。残留値の全果実／果肉比には物理化学的性質による影響はみられなかったが、果肉において一定濃度で検出する高極性農薬では比較的小さい値となった。なお、全果実／果肉比は、同一圃場内で経時的に減少する傾向があり、これは、経時的な果肉残留値の変動が小さいのに対して、果皮残留値の減衰傾向が大きいためと推察した。

2.4. 種子への残留性（補足事項）

平成 24 年度及び平成 25 年度では合計 16 農薬について、果肉及び果皮の他に、種子での残留農薬も分析した。種子ではそれらのうち 7 農薬を検出し、いずれも果肉で検出した農薬であった。種子の残留値はいずれも同じ試料における果肉の残留値以下であり、また、多くの場合、経時的に濃度が上昇する傾向があった。最も高濃度で検出したのはアセタミプリドで 0.08～0.32 ppm であった。その他、イプロジオン (0.02～0.17 ppm) やイミダクロプリド (<0.01～0.09 ppm) など比較的高濃度で検出した。全果実相当の残留値を算出する際に、種子の残留値に実残留値を用いた場合 (A) と諸外国と同様に無残留とした場合 (B) を比較した A/B を求めると 1.00～1.07 となり、種子を無残留と仮定しても全果実での残留性評価への影響は無視できる程度であった。このことから、諸外国での算出方法（種子は無残留として果実全体の残留値を算出する方法）は妥当であることが確認された。

[まとめ]

平成 24～26 年度の 3 年間でびわの既登録農薬 27 種について、各 3 例（千葉，高知，長崎の圃場で 1 例ずつ）の作物残留試験を実施した。びわ試料はそれぞれの地域で栽培される代表的な品種を選定した。27 種農薬は定められた使用方法の中で、高濃度の残留が見込める条件（希釈倍率，散布回数）で 2～6 種混用または単独で散布後，PHI が最短となる日を含む 3 または 4 時点で収穫し，果肉及び果皮を分析した。当該試験における残留分析法は，厚生労働省通知試験⁸⁾ならびに旧環境省告示試験法⁹⁾での分析操作を参照し，同一試験区に混用散布された複数農薬を迅速に分析するため，ミニカラム等での精製条件を最適化し（抽出条件は通知試験法準拠），LC-MS/MS または GC を用いて定量する簡便な方法を検討し，無処理試料を用いた妥当性確認により良好な結果を確認した上で，各実試料の分析に適用した。但し，現行の規制対象ではないが分析対象としたマンゼブ代謝物のエチレンチオ尿素については，分析操作中での消失（添加試料からの回収率不良）が認められ，さらに，保存安定性も不良であったため，本事業では有効な知見が得られなかった（後述する補足事項を参照）。

我が国では残留基準の分析部位に含まれない果皮では，調査した全ての農薬を検出し，その内，カスガマイシンを除く 26 種農薬を全ての圃場で検出した。カスガマイシンは高知試料で全て定量限界未満であったが，他の 2 圃場では検出した。果皮における残留値で，特に初期残留値においては農薬の投下量と相関が認められた。即ち，散布した農薬が付着する果皮では各農薬成分の性質よりも，散布条件（薬液濃度，剤型）に影響を受けやすいことが示唆された。また，現行残留基準の分析部位である果肉では，27 種農薬中 17 農薬を検出した。比較的極性の高い農薬や果皮で高濃度検出した農薬の一部を果肉で検出した。散布条件に影響を受けやすい果皮への残留性に対し，果肉への残留性は農薬の物理化学的性質，特に水溶性に関する要因が影響を与えやすいことが示された。実際に，果肉と果皮への残留農薬の分布比を算出した場合，同程度の PHI で比較すると，極性が高い農薬ほど，果肉への分布が高くなる傾向が認められた。さらに，果肉と果皮への分布は，残留値や品種，栽培環境の違いによる影響を受け難いことも示唆された。全果実としての残留値を算出した場合，全ての農薬を検出することとなった。但し，果皮での残留値が低く，果肉での残留値が定量限界未満（全果実相当算出時は最大リスクとして，定量限界相当の濃度を用いた）の場合，種子重量による希釈効果で，果実としては定量限界未満となる場合もあった。全果実としての残留値と現行の残留基準（分析部位は果肉のみ）を比較すると，10 農薬が残留基準を超過した。分析評価部位が現行の果肉から全果実相当へ変更されることによる残留性評価への影響は，果肉では定量限界未満であった 10 農薬が全果実では検出されるようになり，同様に 6 農薬で残留値が 5 倍未満，3 農薬で 5～10 倍，7 農薬で 10～50 倍，1 農薬では 50 倍以上になると推定された。さらに，補足事項として平成 24 年度に調査対象とした 16 農薬について種子も分析したところ，7 農薬を検出した。種子における残留値は果肉よ

りも低く、果実に占める重量の割合も小さいことから、種子での残留値を無残留としても、全果実評価への影響はないことを確認した。

本事業では、現在びわへの使用登録のある 27 種農薬を対象に、類似する栽培及び散布条件下での作物残留試験を実施し、通常的分析部位である果肉の他に、果皮や種子における残留性に関する知見を得た。さらに、全果実相当としての残留値を推定し、諸外国と同様の部位を評価対象とした場合の影響を明らかにした。本事業により、作物での残留農薬の規制における国際調和に必要な基礎的データを収集し、不特定多数の者の利益の増進に寄与する科学的な知見を提供することができた。

[補足事項]

現行の規制対象ではないが本事業の分析対象としたマンゼブ代謝物のエチレンチオ尿素については、有効な知見が得られなかったため、エチレンチオ尿素の分析条件について検討した。なお、当初適用した既存分析法については、L-システインの添加により、きゅうり、メロン（果肉）、ばれいしょ、日本なし、落花生、夏みかん（果肉および果皮）において、良好な回収率と一定期間（最長 260 日）での保存安定性の確認事例が報告されていた^{10, 11)}。

1. エチレンチオ尿素分析での分析操作の確認

資料 2-3 に記載したエチレンチオ尿素の分析法で、水及びびわ以外の他作物（うめ、温州みかん（果肉）、ブロッコリー）を用いて添加回収実験をした結果、ならびに、びわの果皮抽出液の一部に標準溶液を添加し、精製工程での損失確認した結果を表 5-1 に示す。各試料において、それぞれエチレンチオ尿素の平均回収率は 71%以上得られており、本分析法は他作物では有用な方法であること、精製工程における大きな損失はないことを確認した。さらに、果肉試料で、標準溶液の添加及び抽出するタイミングについて、①標準溶液添加後、30 分間放置してから抽出、②標準溶液を添加した直後に抽出、③試料に抽出溶媒を加えた後、標準品を添加して抽出、以上の 3 パターンで分析をした。結果を表 5-2 に示す。添加後 30 分間の放置により、ほとんど添加農薬が損失していたのに対し、添加直後に抽出した場合、及び抽出溶媒を加えた後に添加した場合には、回収率は 60%程度に改善された。このことから、エチレンチオ尿素がびわの成分と触れる時間が長くなると、分解または吸着など何らかの要因により、損失すると予測した。また、果皮では、ある程度の回収率が得られたことから、回収率が低下した要因となる成分は果皮よりも果肉に主に含まれると推察された。さらに、長時間保管した保存安定性確認試料では、果皮でも低い回収率となったことから、回収率低下の要因となる成分は果皮にもある程度含まれ、その成分と接する時間も影響すると推察された。

2. エチレンチオ尿素の損失低減方法の検討

びわ中でのエチレンチオ尿素の損失を低減する方法を模索するために、塩酸及び水酸化ナトリウムを加えて均一化した試料で添加回収実験を実施した。2 濃度（6 mol/L 及び 12 mol/L）の塩酸及び 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を、それぞれ別々に試料 100 g に対して 10 g 添加した。その際、12 mol/L 塩酸及び 1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液を同様に添加した水試料についても分析した。その結果を表 5-3 に示す。塩酸を添加した果肉試料では、平均回収率 34%以下であったが、水酸化ナトリウム溶液を添加した果肉試料では、平均回収率 72%であった。水試料では、塩酸及び水酸化ナトリウム溶液を加えても 75%以上の回収率が得られたことから、塩酸や水酸化ナトリウム

溶液の影響でのエチレンチオ尿素の損失はほぼ無いことが考えられた。本実験の結果より、試料の均一化時に水酸化ナトリウム溶液を添加することで、分析法の妥当性を確保できることが示唆された。また、エチレンチオ尿素の損失は酵素による分解やタンパク質成分への吸着などに起因することが想定されたため、果肉試料の加熱についても検討した。加熱試料は、①標準溶液を添加した30分後に80℃の水浴で1時間加熱、②標準溶液を添加した直後に80℃で1時間加熱、③80℃で1時間加熱した試料を室温放冷後、標準溶液を添加、以上の3パターンを作成した。さらに並行して加熱せずに添加30分後に抽出した試料を分析した。その結果を表5-4に示す。試料に添加してから、加熱した場合、加熱するタイミングに関係なく、エチレンチオ尿素は損失し、加熱なしの場合と同等の結果であった。また、試料を加熱した後に、標準溶液を添加した場合、回収率は70%近くまで改善した。この結果より、加熱により果肉試料中の何らかの成分が変性し、エチレンチオ尿素の損失を抑制できたと考えられる。但し、実試料においては、加熱処理している間にエチレンチオ尿素が損失することは明白なため、実試料での適応は困難である。

以上のことから、エチレンチオ尿素は、びわ特有の成分により、損失していることを確認した。そして、その損失はアルカリ性条件下での試料前処理、あるいは、試料の加熱処理により低減できる可能性が示唆された。

[謝辞]

本事業の試料調製にご協力頂いた千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所ならびに長崎県農林技術開発センターの皆様には感謝します。また、当該調査研究検討会の専門委員として貴重なご助言を頂いた夏目雅裕教授（国立大学法人東京農工大学大学院）、宮川恒教授（国立大学法人京都大学）ならびに與語靖洋博士（国立研究開発法人農業環境技術研究所）に感謝します。

本事業は、一般社団法人日本植物防疫協会ならびに一般財団法人残留農薬研究所における、一般社団法人及び一般財団法人に関する法律及び公益社団法人及び公益財団法人の認定等に関する法律の施行に伴う関係法律の整備等に関する法律、第119条第2項第1号ハに掲げる同法第45条の認可を受けた後も継続して行う不特定多数の者の利益の増進に寄与する目的に関する事業の一環として実施した。

[参考資料]

- 1) “Submission and evaluation of pesticide residues data for the estimation of maximum residue levels in food and feed”: FAO Plant Production and Protection Paper 197, Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome (2009).
- 2) The Organization for Economic Co-operation and Development: OECD Test Guideline No. 509, Crop Field Trial, Paris, France, 2009.
- 3) 分析部位 (検体): 厚生労働省告示第239号 (平成4年10月27日)
- 4) 「農薬の登録申請に係る試験成績について」: 12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知, 最終改正平成26年5月15日26消安第532号
- 5) M. Fujita, T. Yajima, T. Nagata, N. Tomiyama, K. Iijima and K. Sato, “Effects of separate analyses of pulp and peel on pesticide residues in watermelons and muskmelons”: *J. Pestic. Sci.*, **39**, 36-42 (2014).
- 6) K. Iijima, T. Yajima, M. Nagata, S. Sugimoto, M. Fujita, K. Sato and Y. Kato: *J. Pestic. Sci.*, **36**, 492-494 (2011).
- 7) 有機化合物の *n*-オクタノール/水分配係数計算ソフト KOWWINTM (ver. 4.11)による計算値 (<http://www.epa.gov/oppt/exposure/pubs/episuite.htm>)
- 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知, 平成17年1月24日食安発第0124001号, 最終改正平成27年2月26日食安発0226第1号 (http://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryuu/shokuhin/zanryu/zanryu3/index.html)
- 9) 旧作物残留に係る登録保留基準試験法, 昭和48年7月24日環境省告示46号, 平成18年5月29日環境省告示92号廃止 (http://www.env.go.jp/water/dojo/noyaku/law_data/e348kk0046.htm)
- 10) H. Kobayashi, O. Matano, and S. Goto, “An improved method for residue analysis of ethylenethiourea in vegetables by high-performance liquid chromatography”: *J. Pestic. Sci.*, **11**, 81-84 (1986).
- 11) H. Kobayashi, M. Nishida, O. Matano, and S. Goto, “Effect of cysteine on the stability of ethylenethiourea and ethylenebis(dithiocarbamate) in during storage and/or analysis”: *J. Agric. Food Chem.*, **40**, 76-80 (1992).

表 1. 果肉及び果皮の残留値
表 1-1. アラニカルブの残留値

圃場名	処理 回数	経過 日数	分析値(ppm)			
			分析値①	分析値②	R	平均値
<u>果肉</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	7	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	14	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	21	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	7	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	14	0.02,	0.02	0.00	0.02
	5	21	0.01,	0.01	0.00	0.01
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	7	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	14	0.02,	0.01	0.01	0.02
	5	21	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
<u>果皮</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	7	1.64,	1.62	0.02	1.63
	5	14	1.56,	1.47	0.09	1.52
	5	21	1.91,	1.88	0.03	1.90
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	7	4.99,	4.95	0.04	4.97
	5	14	3.75,	3.71	0.04	3.73
	5	21	3.42,	3.32	0.10	3.37
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	5	7	4.50,	4.48	0.02	4.49
	5	14	5.34,	5.32	0.02	5.33
	5	21	5.78,	5.75	0.03	5.76

表 1-2. カスガマイシンの残留値

圃場名	処理回数	経過日数	分析値(ppm)			
			分析値①	分析値②	R	平均値
<u>果肉</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	89	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	96	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	103	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	112	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	119	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	126	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	64	0.02,	0.02	0.00	0.02
	3	71	0.01,	0.01	0.00	0.01
	3	78	0.01,	0.01	0.00	0.01
<u>果皮</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	89	0.02,	0.02	0.00	0.02
	3	96	0.02,	0.02	0.00	0.02
	3	103	0.02,	0.02	0.00	0.02
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	112	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	119	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	126	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	3	64	0.12,	0.12	0.00	0.12
	3	71	0.16,	0.16	0.00	0.16
	3	78	0.19,	0.19	0.00	0.19

表 1-3. 二硫化炭素（マンゼブ）の残留値

圃場名	処理回数	経過日数	分析値*(ppm)			
			分析値①	分析値②	R	平均値
<u>果肉</u>						
千葉	0	—	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	132	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	139	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	147	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
高知	0	—	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	117	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	124	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	132	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
長崎	0	—	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	124	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	131	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	138	0.007(0.01),	0.006(0.01)	0.001(0.00)	0.006(0.01)
<u>果皮</u>						
千葉	0	—	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	132	0.018(0.03),	0.018(0.03)	0.000(0.00)	0.018(0.03)
	2	139	0.046(0.08),	0.046(0.08)	0.000(0.00)	0.046(0.08)
	2	147	0.050(0.09),	0.048(0.08)	0.002(0.01)	0.049(0.08)
高知	0	—	< 0.005(< 0.01),	< 0.005(< 0.01)	—(—)	< 0.005(< 0.01)
	2	117	0.193(0.34),	0.175(0.31)	0.018(0.03)	0.184(0.32)
	2	124	0.118(0.21),	0.115(0.20)	0.003(0.01)	0.116(0.20)
	2	132	0.100(0.18),	0.099(0.18)	0.001(0.00)	0.100(0.18)
長崎	0	—	0.006(0.01),	0.006(0.01)	0.000(0.00)	0.006(0.01)
	2	124	0.732(1.30),	0.671(1.19)	0.061(0.11)	0.702(1.24)
	2	131	0.357(0.64),	0.338(0.60)	0.019(0.04)	0.348(0.62)
	2	138	0.693(1.23),	0.691(1.23)	0.002(0.00)	0.692(1.23)

*数値は二硫化炭素の分析値及びその差, 平均値。

()内はマンゼブ換算値[換算係数: 1.78]及びその差, 平均値

二硫化炭素及びマンゼブの平均値及びその差は, 各々の2連分析値より算出。

表 1-4. エチレンチオ尿素の残留値

圃場名	処理回数	経過日数	分析値(ppm)			
			分析値①	分析値②	R	平均値
<u>果肉</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	132	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	139	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	147	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	117	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	124	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	132	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	124	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	131	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	138	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
<u>果皮</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	132	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	139	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	147	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	117	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	124	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	132	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	2	124	0.02,	0.02	0.00	0.02
	2	131	0.01,	0.01	0.00	0.01
	2	138	0.02,	0.01	0.01	0.02

表 1-5. カルタップの残留値

圃場名	処理回数	経過日数	分析値(ppm)			
			分析値①	分析値②	R	平均値
<u>果肉</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	4	60	0.02,	0.02	0.00	0.02
	4	75	0.01,	0.01	0.00	0.01
	4	90	0.01,	0.01	0.00	0.01
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	4	60	0.03,	0.02	0.01	0.02
	4	75	0.01,	0.01	0.00	0.01
	4	90	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	4	59	0.26,	0.25	0.01	0.26
	4	74	0.13,	0.11	0.02	0.12
	4	88	0.12,	0.11	0.01	0.12
<u>果皮</u>						
千葉	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	4	60	0.07,	0.06	0.01	0.06
	4	75	0.03,	0.03	0.00	0.03
	4	90	0.04,	0.04	0.00	0.04
高知	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	4	60	0.14,	0.13	0.01	0.14
	4	75	0.05,	0.04	0.01	0.04
	4	90	0.02,	0.02	0.00	0.02
長崎	0	—	< 0.01,	< 0.01	—	< 0.01
	4	59	1.07,	1.01	0.06	1.04
	4	74	0.44,	0.42	0.02	0.43
	4	88	0.36,	0.35	0.01	0.36

表 2. 果肉残留値と国内残留基準との比較

農薬	国内 ^a MRL(ppm)	果肉最高値(ppm)		
		千葉	高知	長崎
アラニカルブ	2	< 0.01	0.02	0.02
カスガマイシン	0.04	< 0.01	< 0.01	0.02
ジチオカルバメート ^b (マンゼブ)	5	< 0.005	< 0.005	0.006
カルタップ	3	0.02	0.02	0.26

^a 残留基準適用部位は果肉のみ。

^b 二硫化炭素としての残留基準値及び残留値。

表 3. 分布率及び全果実相当の残留値の算出結果

表 3-1. アラニカルブ

試料	部位	重量比 (%)	残留濃度 (ppm)	試料100 g中 の残留量* (µg)	分布率* (%)	全果実相当 の残留値** (ppm)
<u>千葉</u>						
無処理	果肉	57	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	24	< 0.01	—	—	
	種子	19	—	—	—	
5回処理 7日後	果肉	59	< 0.01	0.59	2	0.36
	果皮	22	1.63	35.9	98	
	種子	19	—	—	—	
5回処理 14日後	果肉	59	< 0.01	0.59	2	0.34
	果皮	22	1.52	33.4	98	
	種子	19	—	—	—	
5回処理 21日後	果肉	60	< 0.01	0.60	2	0.37
	果皮	19	1.90	36.1	98	
	種子	21	—	—	—	
<u>高知</u>						
無処理	果肉	59	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	24	< 0.01	—	—	
	種子	17	—	—	—	
5回処理 7日後	果肉	59	< 0.01	0.59	0	1.25
	果皮	25	4.97	124	100	
	種子	16	—	—	—	
5回処理 14日後	果肉	56	0.02	1.12	1	1.02
	果皮	27	3.73	101	99	
	種子	17	—	—	—	
5回処理 21日後	果肉	59	0.01	0.59	1	0.88
	果皮	26	3.37	87.6	99	
	種子	15	—	—	—	
<u>長崎</u>						
無処理	果肉	62	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	23	< 0.01	—	—	
	種子	15	—	—	—	
5回処理 7日後	果肉	64	< 0.01	0.64	1	0.99
	果皮	22	4.49	98.8	99	
	種子	14	—	—	—	
5回処理 14日後	果肉	66	0.02	1.32	1	1.02
	果皮	19	5.33	101	99	
	種子	15	—	—	—	
5回処理 21日後	果肉	65	< 0.01	0.65	1	1.22
	果皮	21	5.76	121	99	
	種子	14	—	—	—	

* 果肉で定量限界未満，果皮で検出の場合，果肉について定量限界相当の残留として扱う。

** 種子は無残留として算出（定量限界は果肉及び果皮の平均重量比より算定）

表 3-2. カスガマイシン

試料	部位	重量比 (%)	残留濃度 (ppm)	試料100 g中 の残留量* (µg)	分布率* (%)	全果実相当 の残留値** (ppm)
<u>千葉</u>						
無処理	果肉	73	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	9	< 0.01	—	—	
	種子	18	—	—	—	
3回処理 89日後	果肉	73	< 0.01	0.73	82	< 0.01
	果皮	8	0.02	0.16	18	
	種子	19	—	—	—	
3回処理 96日後	果肉	71	< 0.01	0.71	82	< 0.01
	果皮	8	0.02	0.16	18	
	種子	21	—	—	—	
3回処理 103日後	果肉	74	< 0.01	0.74	82	< 0.01
	果皮	8	0.02	0.16	18	
	種子	18	—	—	—	
<u>高知</u>						
無処理	果肉	73	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	11	< 0.01	—	—	
	種子	16	—	—	—	
3回処理 112日後	果肉	76	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	9	< 0.01	—	—	
	種子	15	—	—	—	
3回処理 119日後	果肉	75	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	9	< 0.01	—	—	
	種子	16	—	—	—	
3回処理 126日後	果肉	76	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	9	< 0.01	—	—	
	種子	15	—	—	—	
<u>長崎</u>						
無処理	果肉	76	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	9	< 0.01	—	—	
	種子	15	—	—	—	
3回処理 64日後	果肉	80	0.02	1.60	69	0.02
	果皮	6	0.12	0.72	31	
	種子	14	—	—	—	
3回処理 71日後	果肉	79	0.01	0.79	41	0.02
	果皮	7	0.16	1.12	59	
	種子	14	—	—	—	
3回処理 78日後	果肉	79	0.01	0.79	34	0.02
	果皮	8	0.19	1.52	66	
	種子	13	—	—	—	

* 果肉で定量限界未満，果皮で検出の場合，果肉について定量限界相当の残留として扱う。

** 種子は無残留として算出（定量限界は果肉及び果皮の平均重量比より算定）

表 3-3. 二硫化炭素

試料	部位	重量比 (%)	残留濃度 (ppm)	試料100 g中 の残留量* (µg)	分布率* (%)	全果実相当 の残留値** (ppm)
<u>千葉</u>						
無処理	果肉	55	< 0.005	—	—	< 0.005
	果皮	25	< 0.005	—	—	
	種子	20	—	—	—	
2回処理 132日後	果肉	57	< 0.005	0.29	40	0.007
	果皮	24	0.018	0.43	60	
	種子	19	—	—	—	
2回処理 139日後	果肉	60	< 0.005	0.30	22	0.014
	果皮	23	0.046	1.06	78	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 147日後	果肉	59	< 0.005	0.30	23	0.013
	果皮	21	0.049	1.03	77	
	種子	20	—	—	—	
<u>高知</u>						
無処理	果肉	53	< 0.005	—	—	< 0.005
	果皮	30	< 0.005	—	—	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 117日後	果肉	55	< 0.005	0.28	5	0.056
	果皮	29	0.184	5.34	95	
	種子	16	—	—	—	
2回処理 124日後	果肉	58	< 0.005	0.29	9	0.032
	果皮	25	0.116	2.90	91	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 132日後	果肉	61	< 0.005	0.31	11	0.027
	果皮	24	0.100	2.40	89	
	種子	15	—	—	—	
<u>長崎</u>						
無処理	果肉	60	< 0.005	0.30	68	< 0.005
	果皮	23	0.006	0.14	32	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 124日後	果肉	62	< 0.005	0.31	2	0.164
	果皮	23	0.702	16.1	98	
	種子	15	—	—	—	
2回処理 131日後	果肉	59	< 0.005	0.30	3	0.090
	果皮	25	0.348	8.70	97	
	種子	16	—	—	—	
2回処理 138日後	果肉	55	0.006	0.33	2	0.190
	果皮	27	0.692	18.7	98	
	種子	18	—	—	—	

* 果肉で定量限界未満，果皮で検出の場合，果肉について定量限界相当の残留として扱う。

** 種子は無残留として算出（定量限界は果肉及び果皮の平均重量比より算定）

表 3-4. エチレンチオ尿素

試料	部位	重量比 (%)	残留濃度 (ppm)	試料100 g中 の残留量* (µg)	分布率* (%)	全果実相当 の残留値** (ppm)
<u>千葉</u>						
無処理	果肉	55	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	25	< 0.01	—	—	
	種子	20	—	—	—	
2回処理 132日後	果肉	57	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	24	< 0.01	—	—	
	種子	19	—	—	—	
2回処理 139日後	果肉	60	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	23	< 0.01	—	—	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 147日後	果肉	59	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	21	< 0.01	—	—	
	種子	20	—	—	—	
<u>高知</u>						
無処理	果肉	53	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	30	< 0.01	—	—	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 117日後	果肉	55	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	29	< 0.01	—	—	
	種子	16	—	—	—	
2回処理 124日後	果肉	58	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	25	< 0.01	—	—	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 132日後	果肉	61	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	24	< 0.01	—	—	
	種子	15	—	—	—	
<u>長崎</u>						
無処理	果肉	60	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	23	< 0.01	—	—	
	種子	17	—	—	—	
2回処理 124日後	果肉	62	< 0.01	0.62	57	0.01
	果皮	23	0.02	0.46	43	
	種子	15	—	—	—	
2回処理 131日後	果肉	59	< 0.01	0.59	70	< 0.01
	果皮	25	0.01	0.25	30	
	種子	16	—	—	—	
2回処理 138日後	果肉	55	< 0.01	0.55	50	0.01
	果皮	27	0.02	0.54	50	
	種子	18	—	—	—	

* 果肉で定量限界未満，果皮で検出の場合，果肉について定量限界相当の残留として扱う。

** 種子は無残留として算出（定量限界は果肉及び果皮の平均重量比より算定）

表 3-5. カルタップ

試料	部位	重量比 (%)	残留濃度 (ppm)	試料100 g中 の残留量* (µg)	分布率* (%)	全果実相当 の残留値** (ppm)
<u>千葉</u>						
無処理	果肉	58	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	24	< 0.01	—	—	
	種子	18	—	—	—	
4回処理 60日後	果肉	60	0.02	1.20	49	0.02
	果皮	21	0.06	1.26	51	
	種子	19	—	—	—	
4回処理 75日後	果肉	55	0.01	0.55	42	0.01
	果皮	25	0.03	0.75	58	
	種子	20	—	—	—	
4回処理 90日後	果肉	60	0.01	0.60	42	0.01
	果皮	21	0.04	0.84	58	
	種子	19	—	—	—	
<u>高知</u>						
無処理	果肉	57	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	26	< 0.01	—	—	
	種子	17	—	—	—	
4回処理 60日後	果肉	62	0.02	1.24	27	0.05
	果皮	24	0.14	3.36	73	
	種子	14	—	—	—	
4回処理 75日後	果肉	59	0.01	0.59	38	0.02
	果皮	24	0.04	0.96	62	
	種子	17	—	—	—	
4回処理 90日後	果肉	59	< 0.01	0.59	53	0.01
	果皮	26	0.02	0.52	47	
	種子	15	—	—	—	
<u>長崎</u>						
無処理	果肉	60	< 0.01	—	—	< 0.01
	果皮	24	< 0.01	—	—	
	種子	16	—	—	—	
4回処理 59日後	果肉	62	0.26	16.1	42	0.38
	果皮	21	1.04	21.8	58	
	種子	17	—	—	—	
4回処理 74日後	果肉	60	0.12	7.20	42	0.17
	果皮	23	0.43	9.89	58	
	種子	17	—	—	—	
4回処理 88日後	果肉	56	0.12	6.72	42	0.16
	果皮	26	0.36	9.36	58	
	種子	18	—	—	—	

* 果肉で定量限界未満，果皮で検出の場合，果肉について定量限界相当の残留として扱う。

** 種子は無残留として算出（定量限界は果肉及び果皮の平均重量比より算定）

表 4. 果肉残留値と全果実相当残留値の比較

表 4-1. アラニカルブ

試料	残留値 (ppm)		全果実／果肉比*		
	果肉[A]	全果実相当[B]	B/A	平均値	RSDr
<u>千葉</u>					
5回処理7日後	<0.01	0.36	—	63.3	34 %
14日後	<0.01	0.34	—		
21日後	<0.01	0.37	—		
<u>高知</u>					
5回処理7日後	<0.01	1.25	—		
14日後	0.02	1.02	51.0		
21日後	0.01	0.88	88.0		
<u>長崎</u>					
5回処理7日後	<0.01	0.99	—		
14日後	0.02	1.02	51.0		
21日後	<0.01	1.22	—		

*全果実相当の残留値を果肉の残留値で除した比

「—」は果肉が定量限界未満のため、評価せず

表 4-2. カスガマイシン

試料	残留値 (ppm)		全果実／果肉比*		
	果肉[A]	全果実相当[B]	B/A	平均値	RSDr
<u>千葉</u>					
3回処理89日後	<0.01	<0.01	—	1.67	35 %
96日後	<0.01	<0.01	—		
103日後	<0.01	<0.01	—		
<u>高知</u>					
3回処理112日後	<0.01	<0.01	—		
119日後	<0.01	<0.01	—		
126日後	<0.01	<0.01	—		
<u>長崎</u>					
3回処理64日後	0.02	0.02	1.00		
71日後	0.01	0.02	2.00		
78日後	0.01	0.02	2.00		

*全果実相当の残留値を果肉の残留値で除した比

「—」は果肉が定量限界未満のため、評価せず

表 4-3. 二硫化炭素

試料	残留値 (ppm)		全果実／果肉比*		
	果肉[A]	全果実相当[B]	B/A	平均値	RSDr
<u>千葉</u>					
2回処理132日後	<0.005	0.007	—	31.7	—
139日後	<0.005	0.014	—		
147日後	<0.005	0.013	—		
<u>高知</u>					
2回処理117日後	<0.005	0.056	—		
124日後	<0.005	0.032	—		
132日後	<0.005	0.027	—		
<u>長崎</u>					
2回処理124日後	<0.005	0.164	—		
131日後	<0.005	0.090	—		
138日後	0.006	0.190	31.7		

*全果実相当の残留値を果肉の残留値で除した比
「—」は果肉が定量限界未満のため、評価せず

表 4-4. カルタップ

試料	残留値 (ppm)		全果実／果肉比*		
	果肉[A]	全果実相当[B]	B/A	平均値	RSDr
<u>千葉</u>					
4回処理60日後	0.02	0.02	1.00	1.46	37 %
75日後	0.01	0.01	1.00		
90日後	0.01	0.01	1.00		
<u>高知</u>					
4回処理60日後	0.02	0.05	2.50		
75日後	0.01	0.02	2.00		
90日後	<0.01	0.01	—		
<u>長崎</u>					
4回処理59日後	0.26	0.38	1.46		
74日後	0.12	0.17	1.42		
88日後	0.12	0.16	1.33		

*全果実相当の残留値を果肉の残留値で除した比
「—」は果肉が定量限界未満のため、評価せず

表 5. エチレンチオ尿素の分析に関する検討

表 5-1. 分析法の他作物での適用性

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	
		実測値	平均値
水	0.1	89	—
うめ	0.1	79, 75	77
温州みかん (果肉)	0.1	78, 75	76
ブロッコリー	0.1	71, 71	71
びわ果皮抽出液	1	92	—

表 5-2. 果肉試料における添加及び抽出条件での比較

添加／抽出条件	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	
		実測値	平均値
添加30分後に抽出	0.1	9, 8	8
添加直後に抽出	0.1	62, 58	60
抽出溶媒を加えた後に添加	0.1	63, 57	60

表 5-3. 果肉試料均一化時の添加剤の比較

均一化時の添加剤 (試料100 g当り)	試料	試料 pH	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	
				実測値	平均値
6 mol/L HCl 10 g	果肉	4	1	22, 21, 18	20
12 mol/L HCl 10 g	果肉	1	0.5	36, 32	34
	水	—	0.5	80	—
1 mol/L NaOH 10 g	果肉	12	0.5	74, 71	72
	水	—	0.5	75	—

注) 試料 pH 「—」は未確認

表 5-4. 試料の加熱処理での比較

試料の加熱条件	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)	
		実測値	平均値
添加30分後に80℃, 1時間加熱	0.1	8, 7	8
添加直後に80℃, 1時間加熱	0.1	9, 9	9
80℃, 1時間加熱後に添加	0.1	72, 63	68
添加30後に抽出 (加熱なし)	0.1	9, 9	9

図 1. 果肉、果皮及び全果実相当における濃度推移

図 1-1. アラニカルブ

図 1-1-1. 果肉

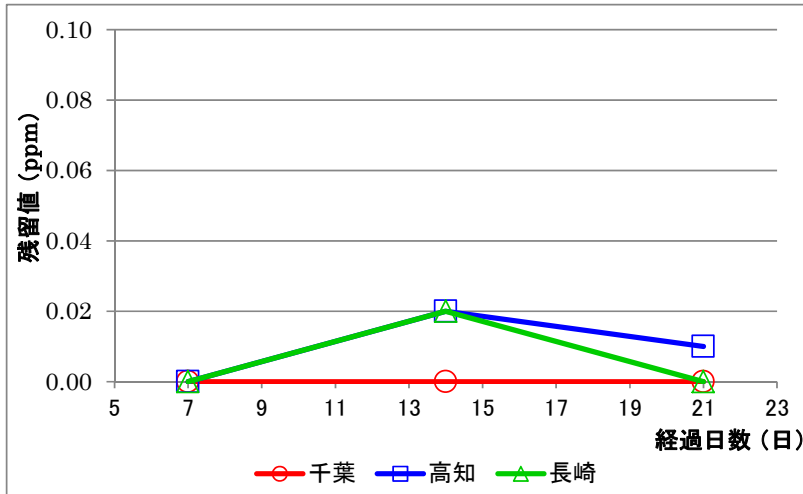


図 1-1-2. 果皮

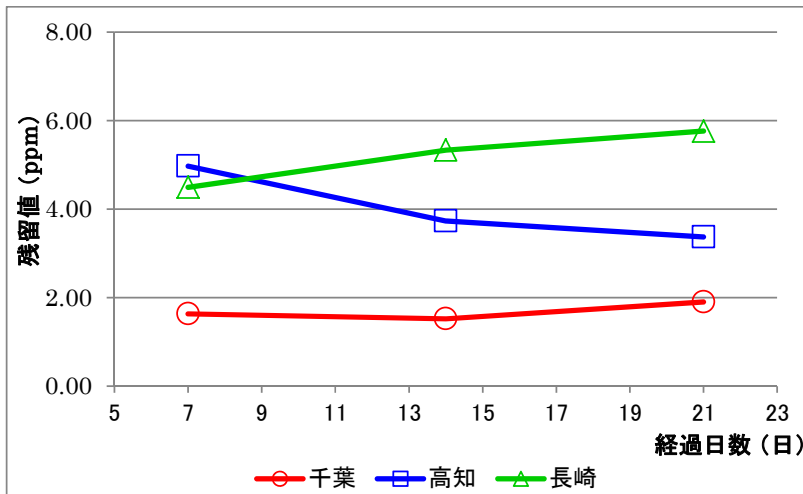


図 1-1-3. 全果実相当

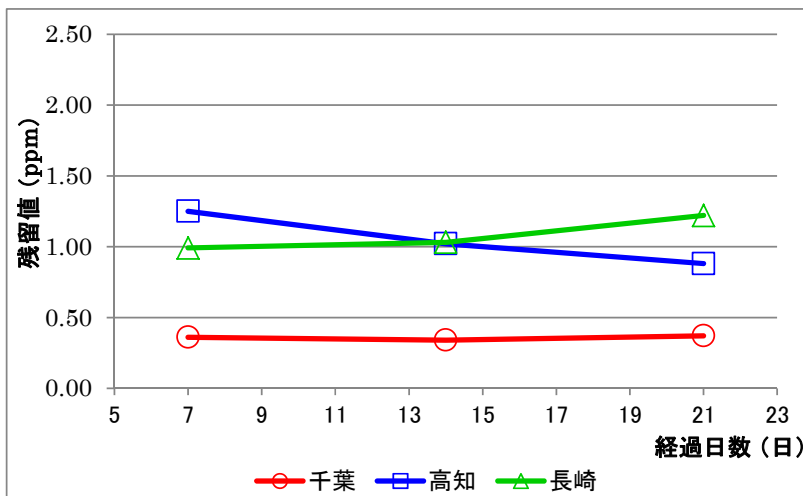


図 1-2. カスガマイシン

図 1-2-1. 果肉

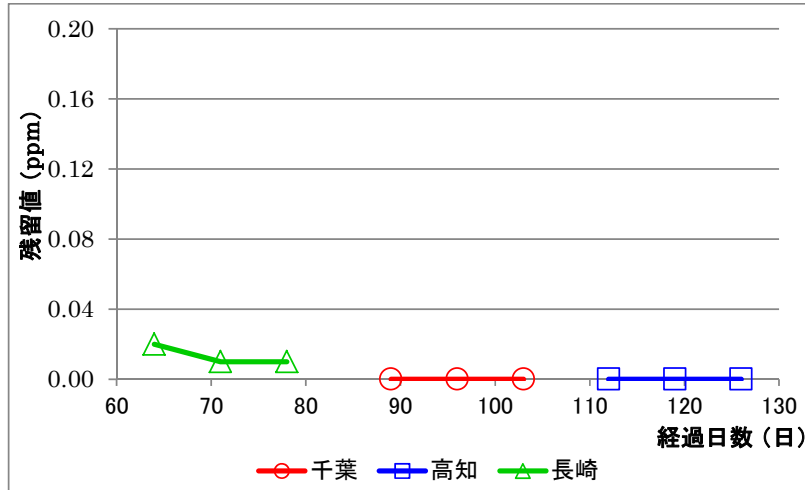


図 1-2-2. 果皮

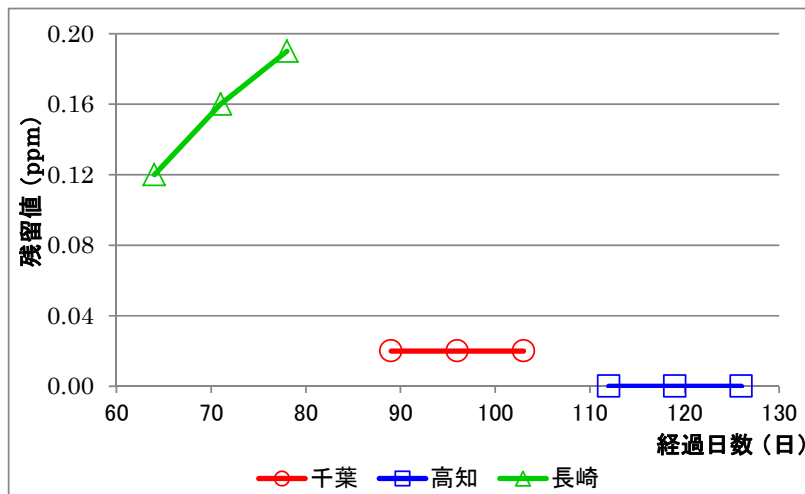


図 1-2-3. 全果実相当

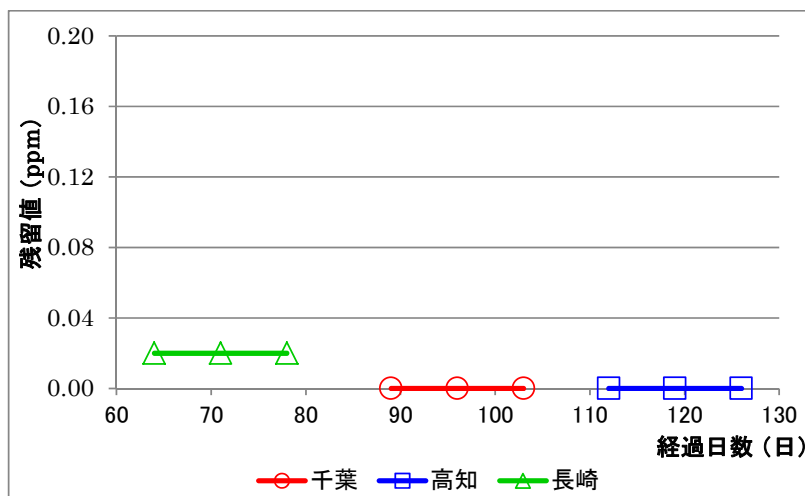


図 1-3. 二硫化炭素

図 1-3-1. 果肉

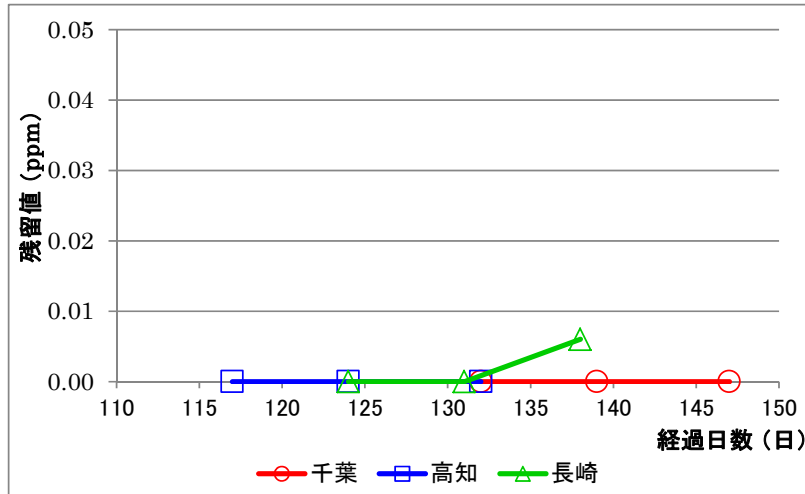


図 1-3-2. 果皮

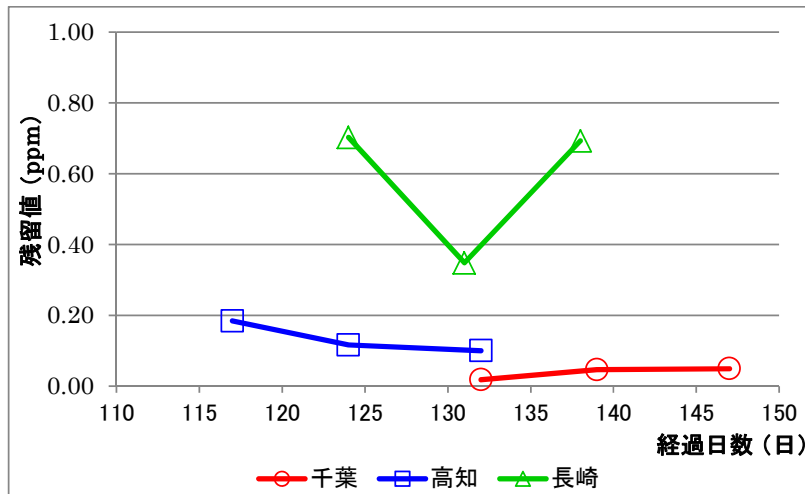


図 1-3-3. 全果実相当

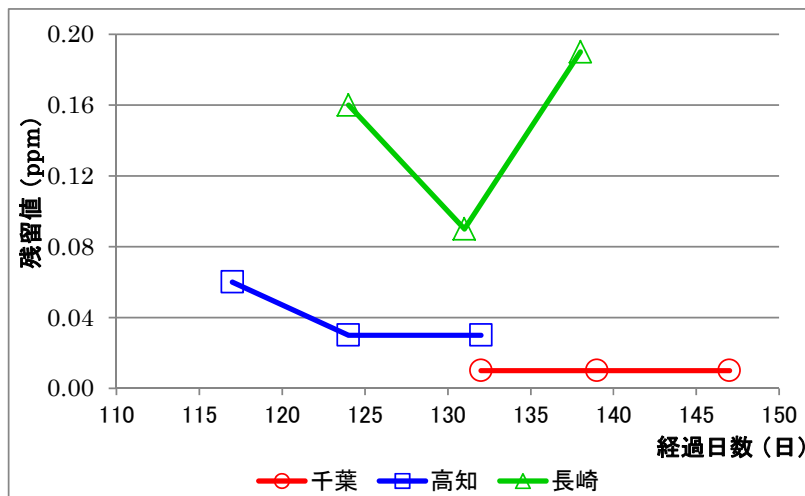


図 1-4. エチレンチオ尿素

図 1-4-1. 果肉

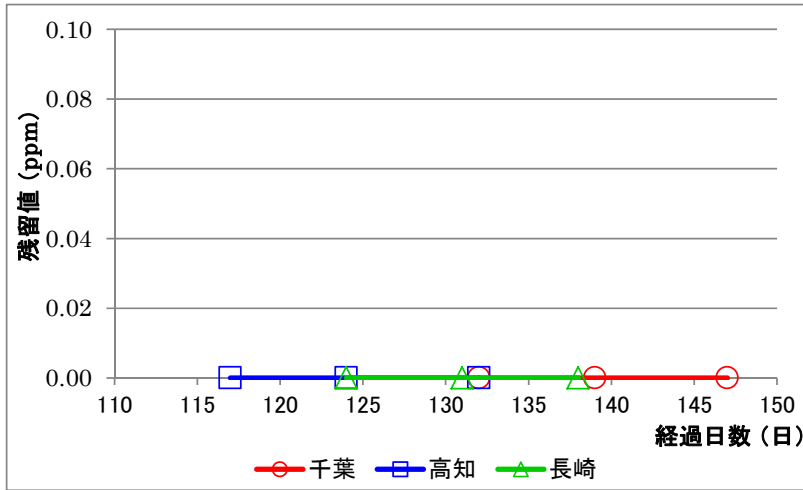


図 1-4-2. 果皮

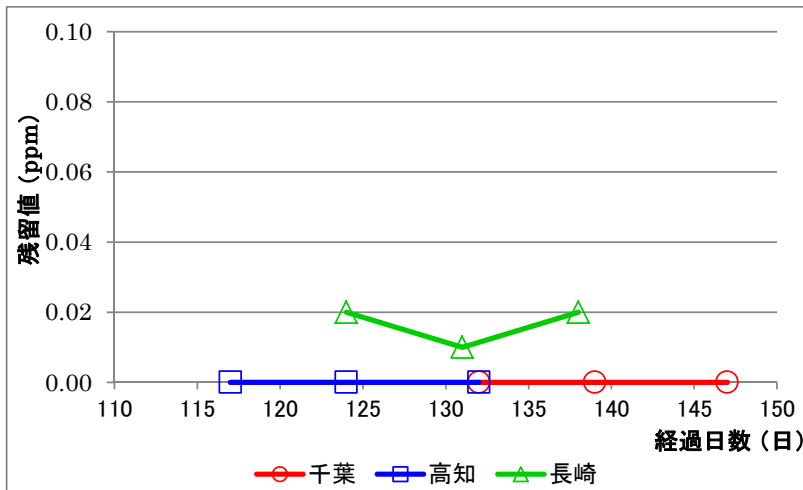


図 1-4-3. 全果実相当

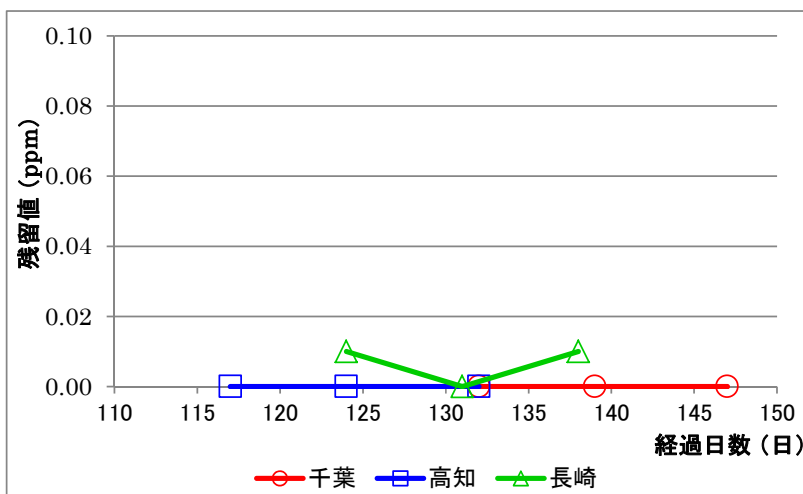


図 1-5. カルタップ

図 1-5-1. 果肉

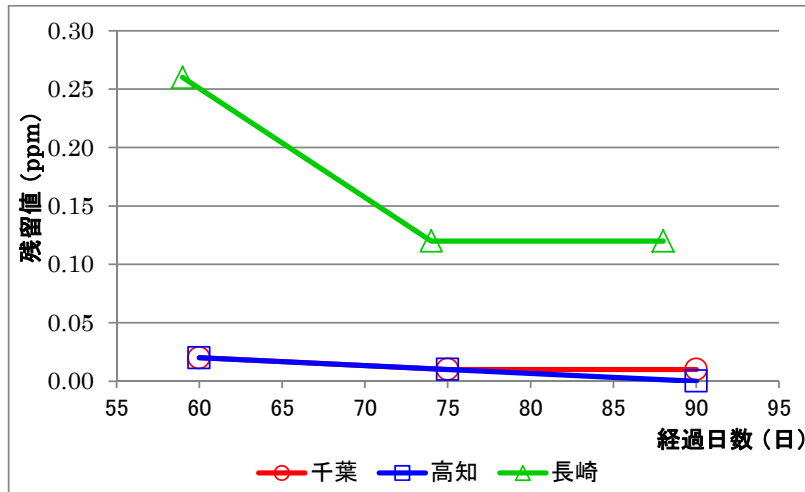


図 1-5-2. 果皮

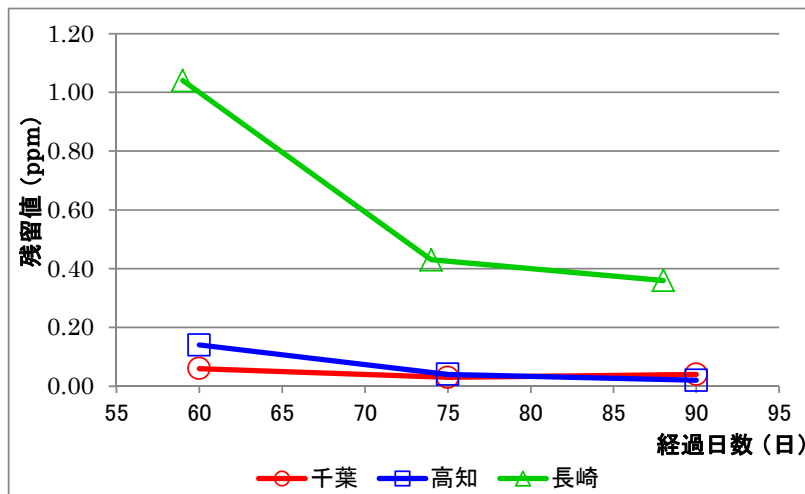


図 1-5-3. 全果実相当

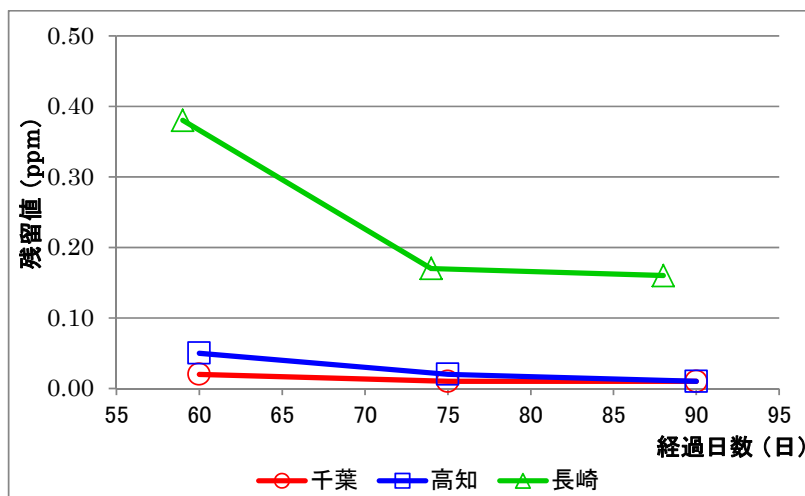


図 2. 果肉及び果皮への分布率の推移

図 2-1. アラニカルブ

図 2-1-1. 千葉

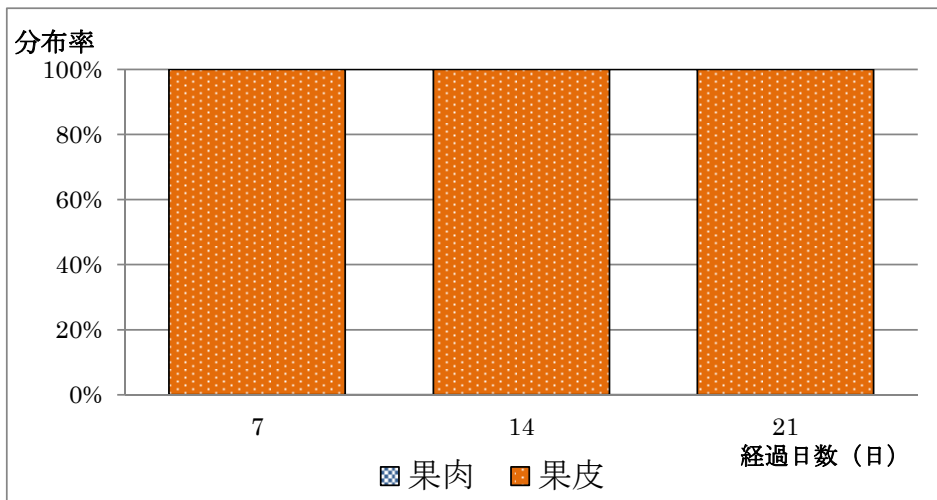


図 2-1-2. 高知

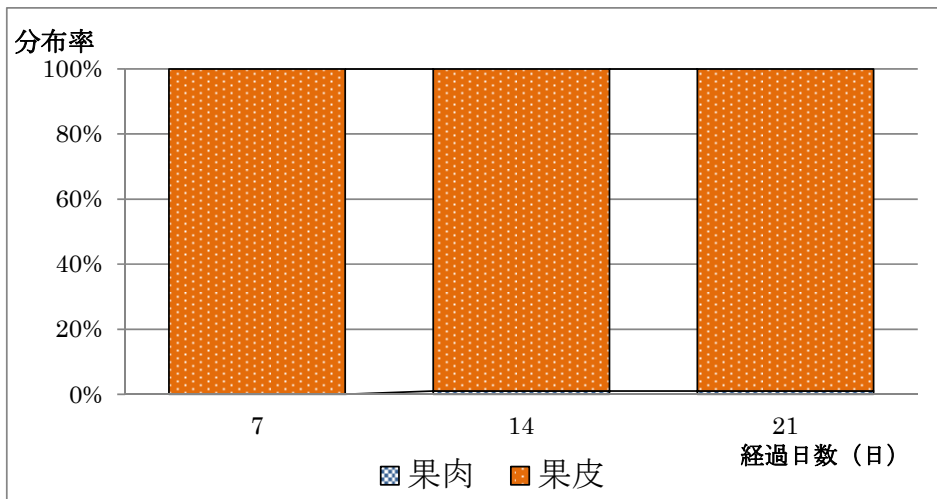


図 2-1-3. 長崎

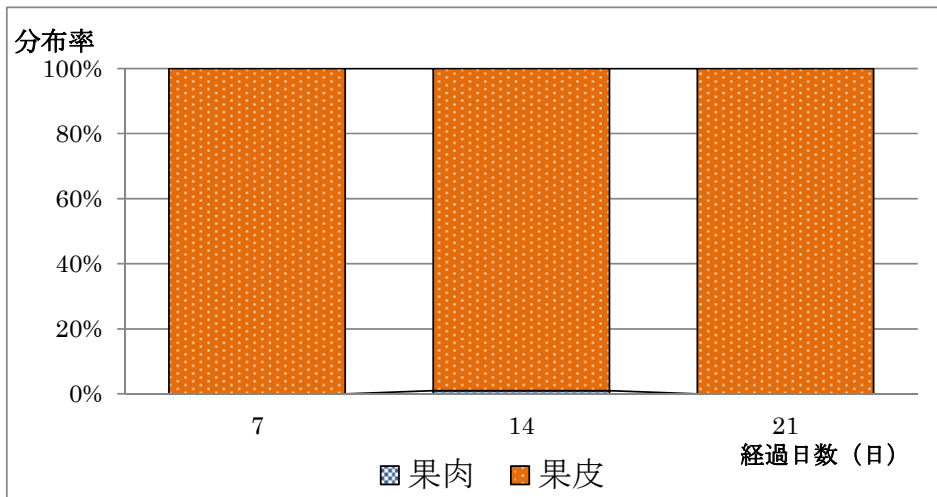


図 2-2. カスガマイシン

図 2-2-1. 千葉

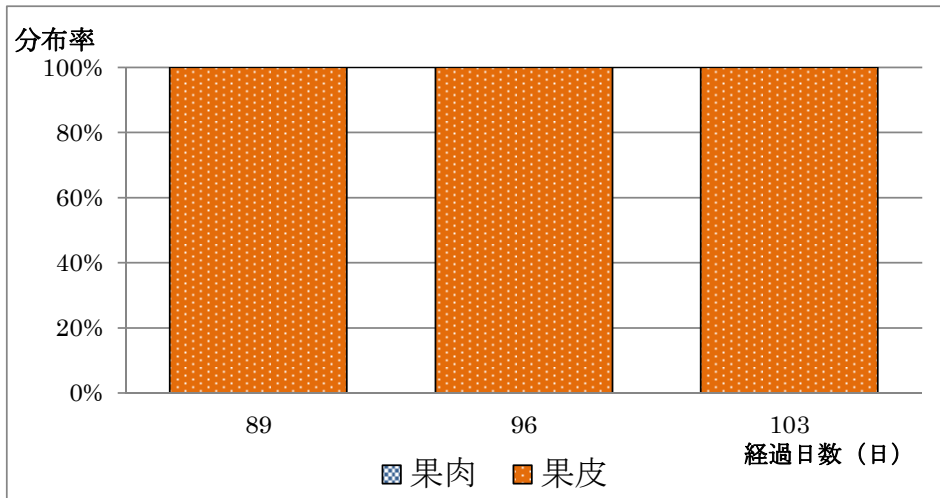


図 2-2-2. 長崎

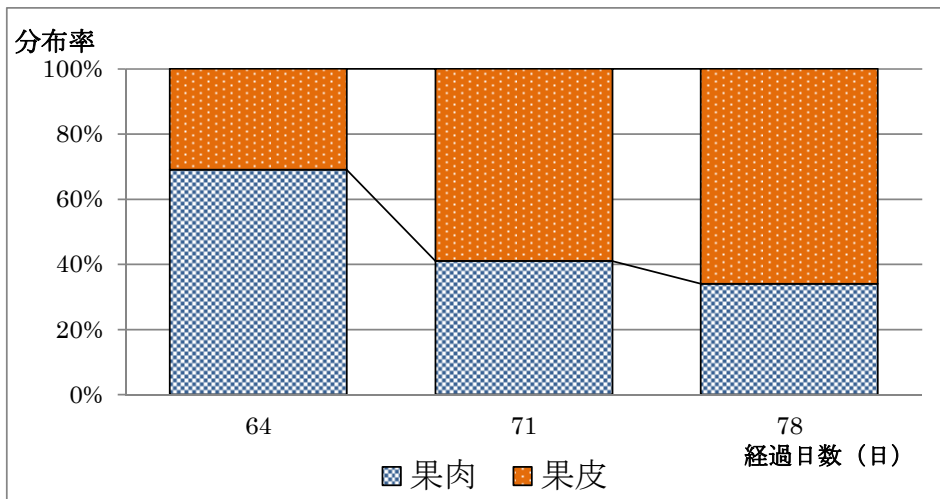


図 2-3. 二硫化炭素

図 2-3-1. 千葉

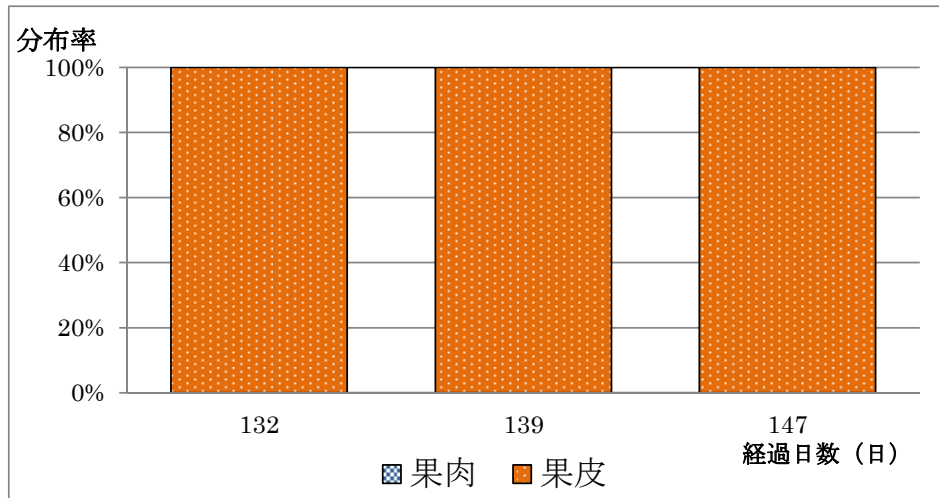


図 2-3-2. 高知

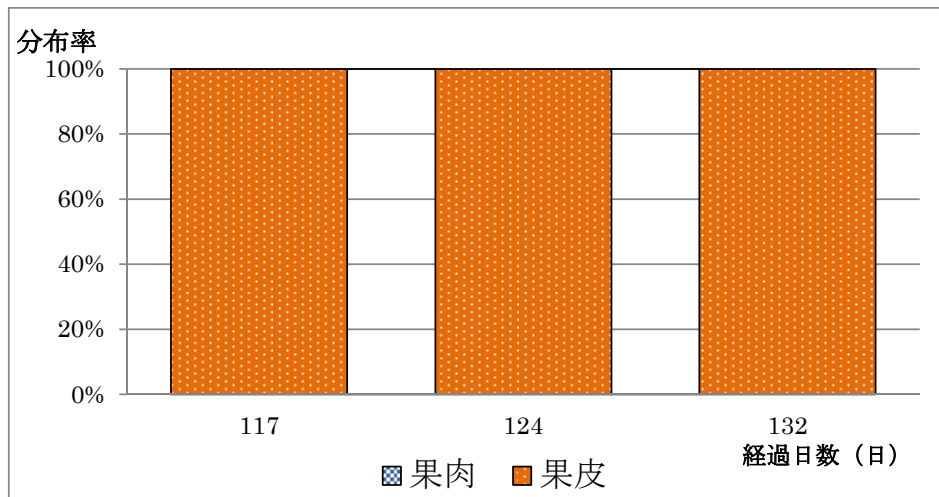


図 2-3-3. 長崎

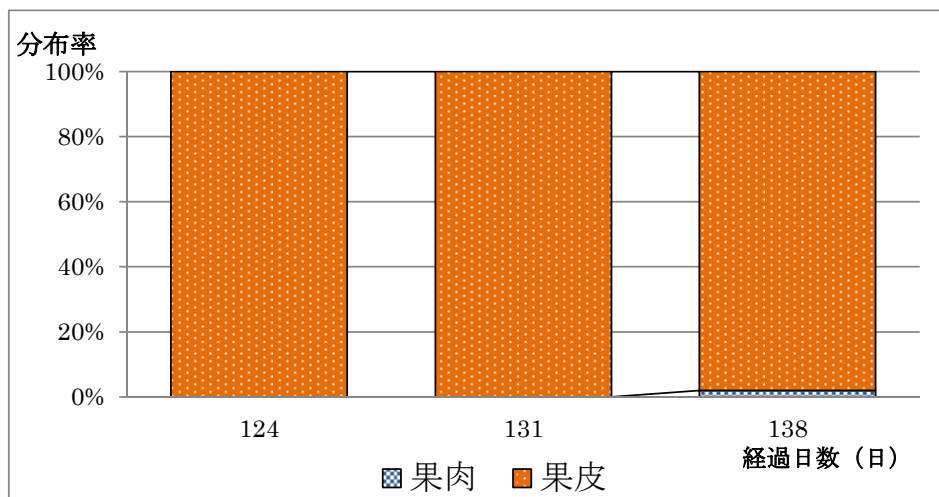


図 2-4. エチレンチオ尿素

図 2-4-1. 長崎

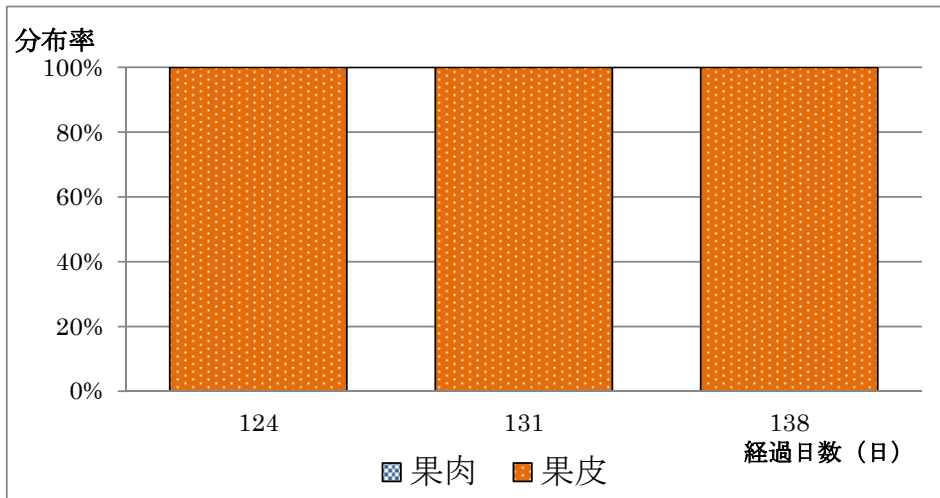


図 2-5. カルタップ

図 2-4-1. 千葉

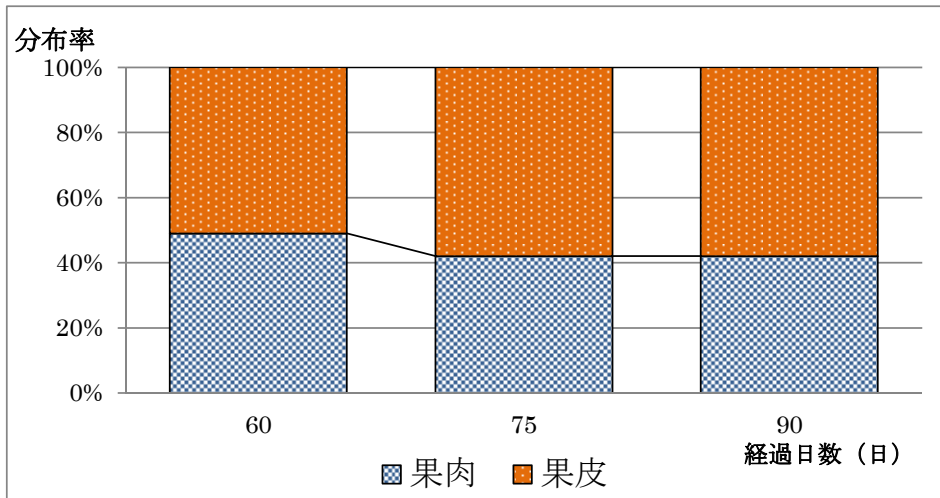


図 2-5-2. 高知

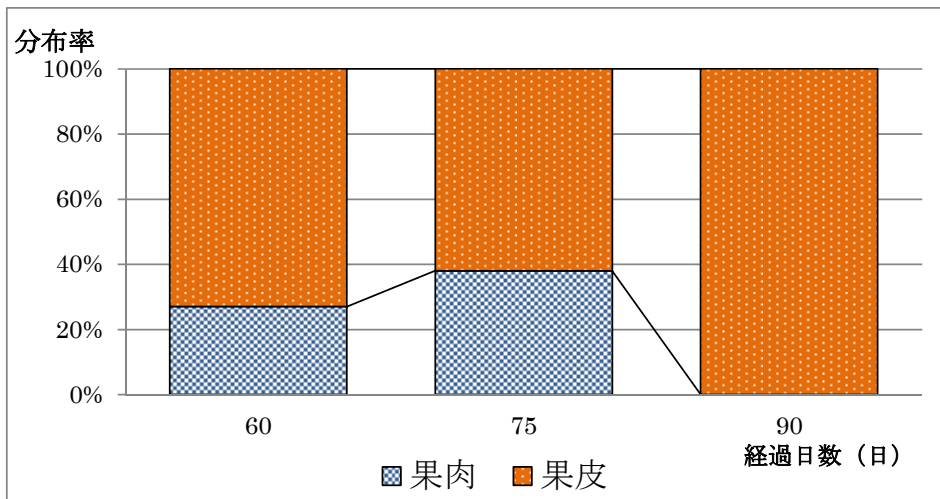


図 2-5-3. 長崎

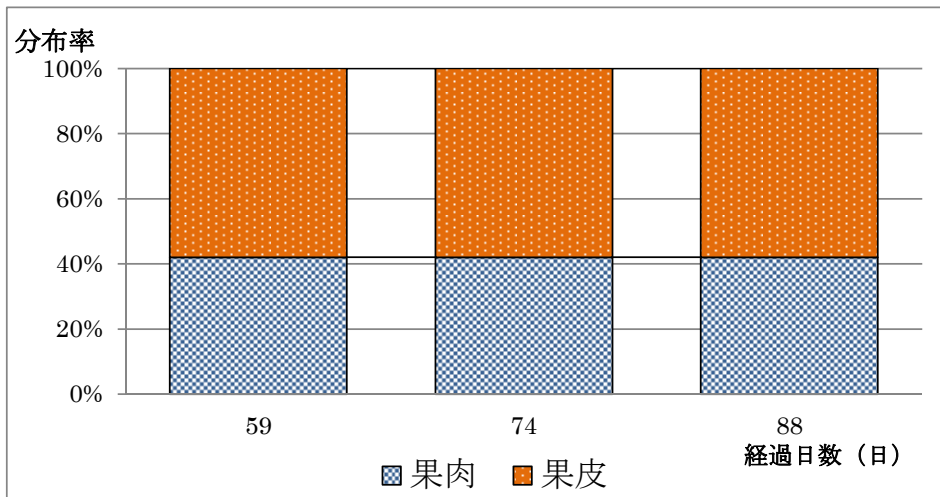


図 3. 各部位における農薬の検出頻度
 図 3-1. 果肉

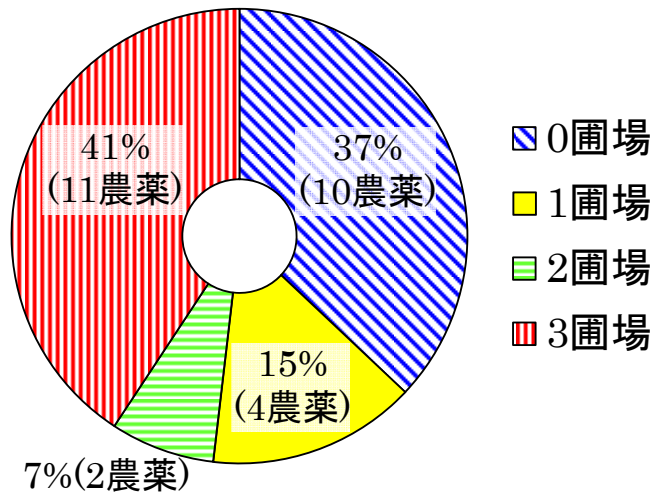


図 3-2. 果皮

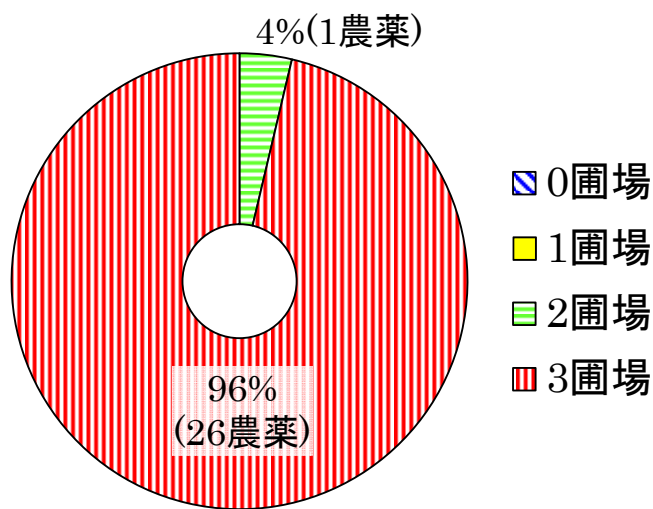


図 3-3. 全果実相当

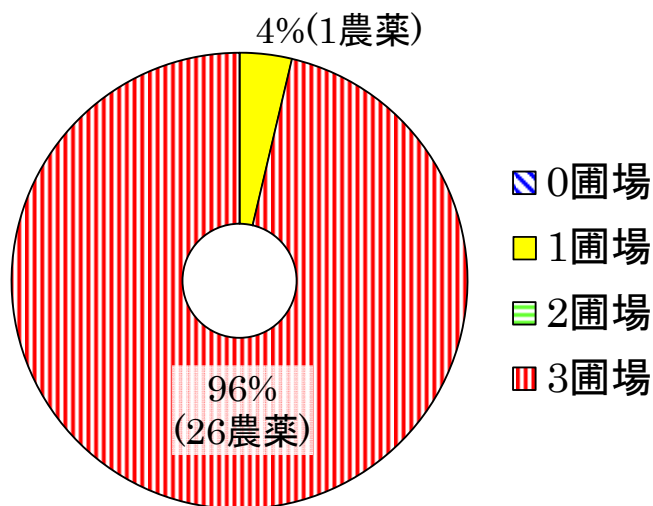


図 4. 農薬投下量と果皮残留値

図 4-1. 3圃場 PHI 1日 (n=27)

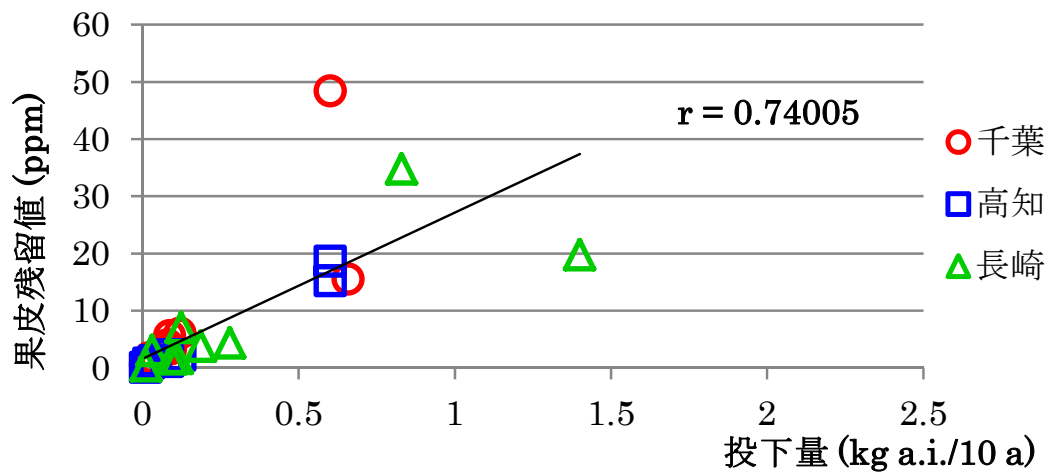


図 4-2. 3圃場 PHI 7日 (n=36)

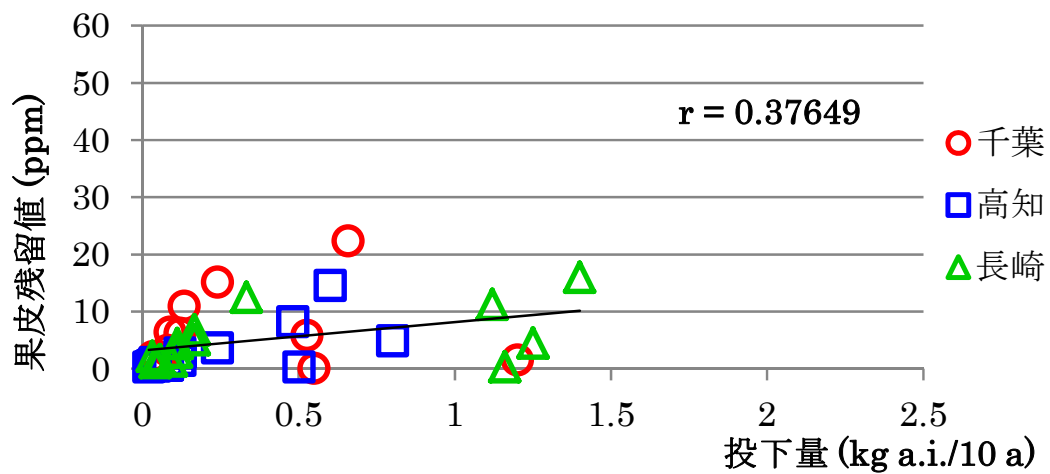


図 4-3. 3圃場 PHI 14日 (n=45)

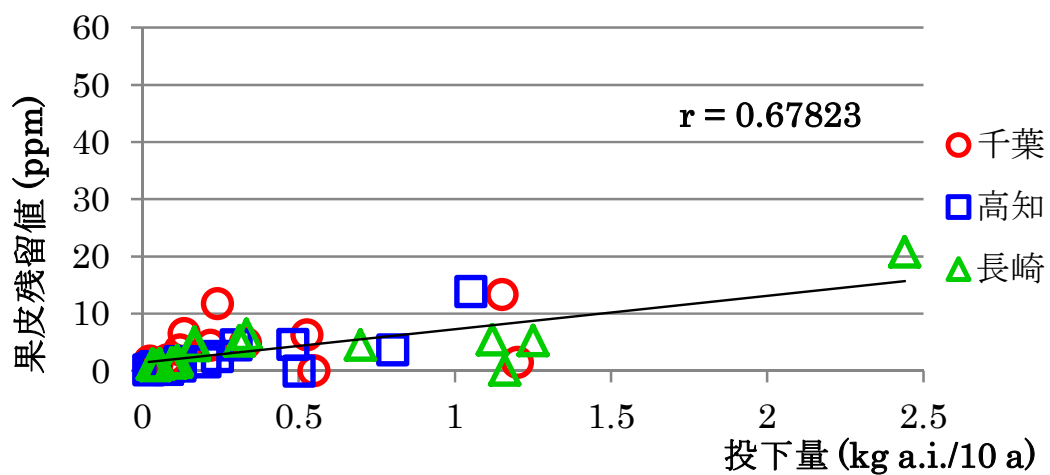


図 4-4. 千葉 PHI 1 日 (n=9)

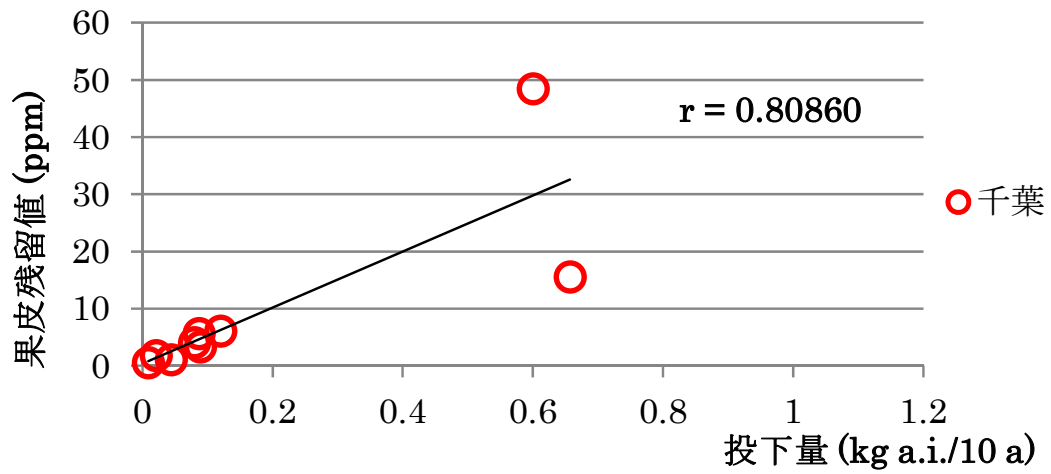


図 4-5. 千葉 PHI 7 日 (n=13)

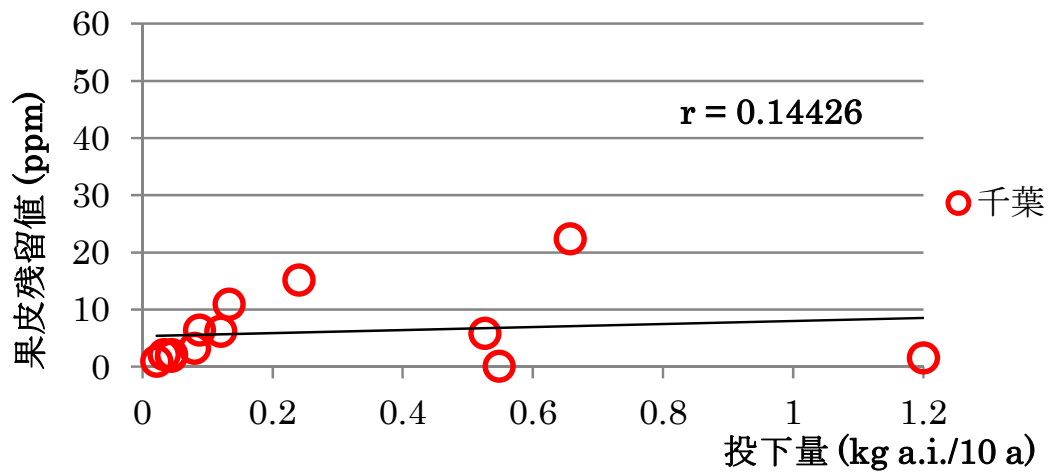


図 4-6. 千葉 PHI 14 日 (n=15)

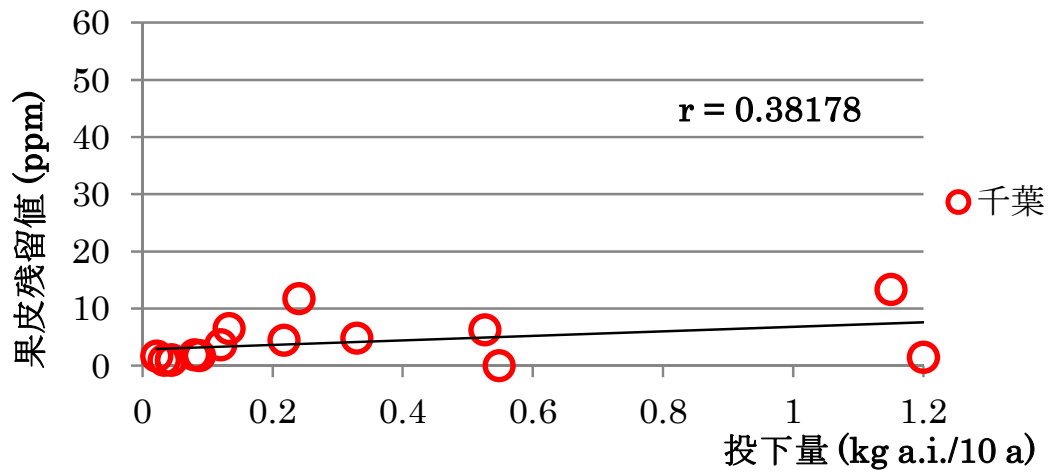


图 4-7. 高知 PHI 1 日 (n=9)

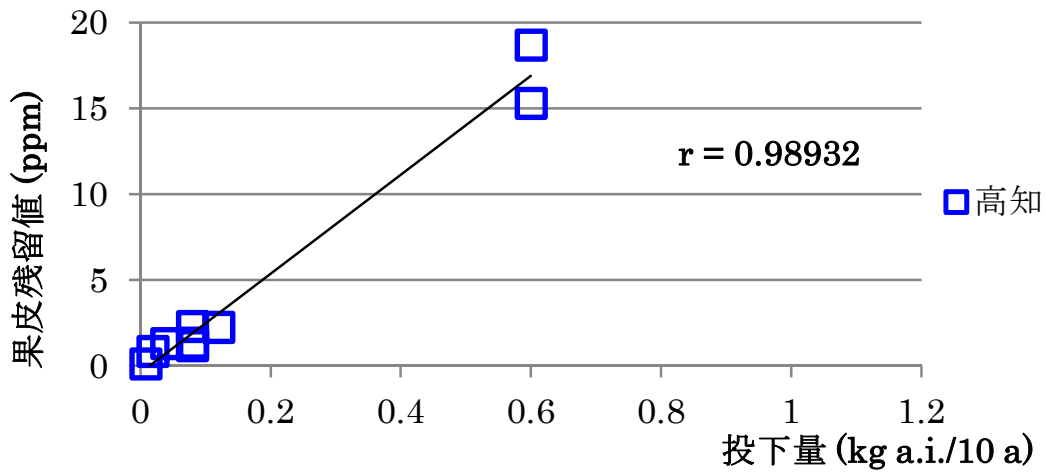


图 4-8. 高知 PHI 7 日 (n=13)

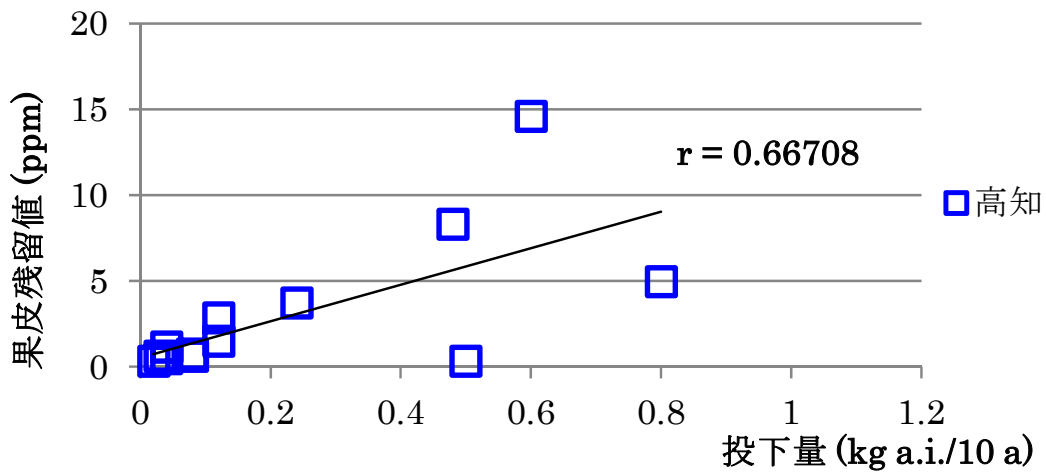


图 4-9. 高知 PHI 14 日 (n=15)

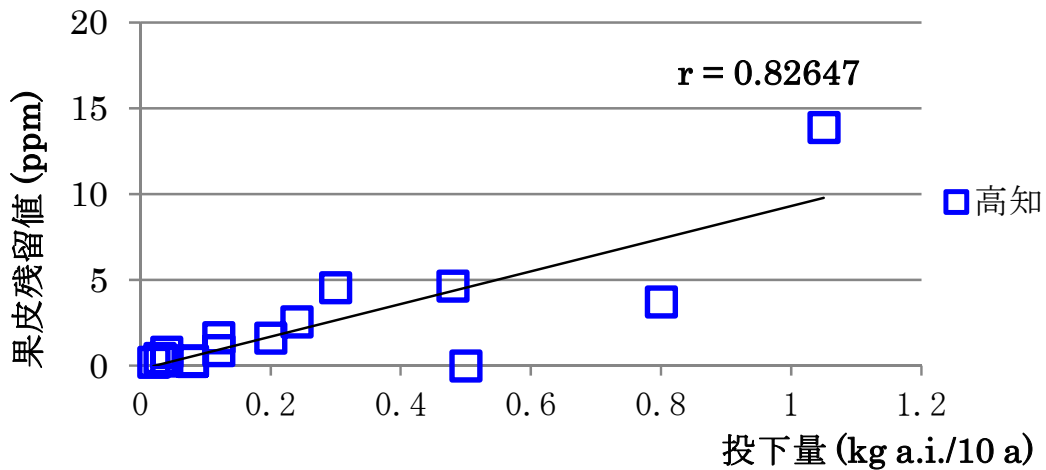


図 4-10. 長崎 PHI 1 日 (n=9)

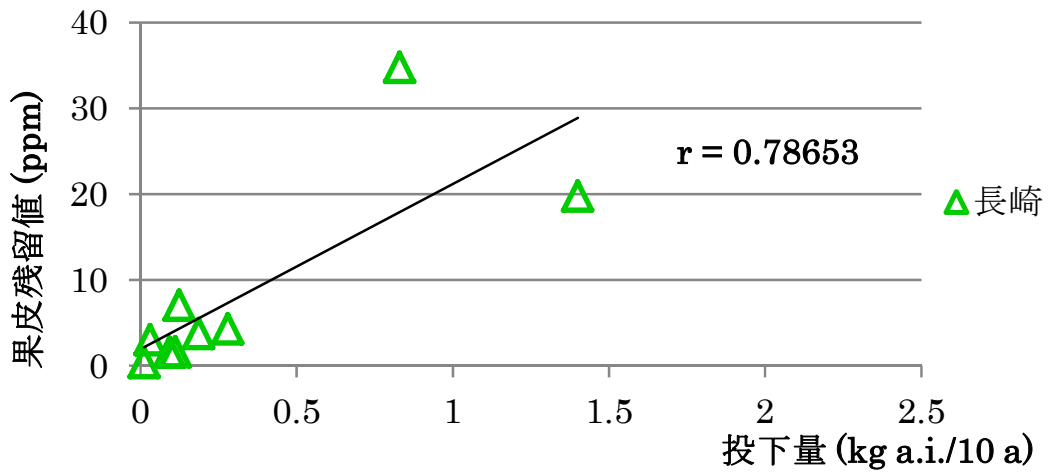


図 4-11. 長崎 PHI 7 日 (n=13)

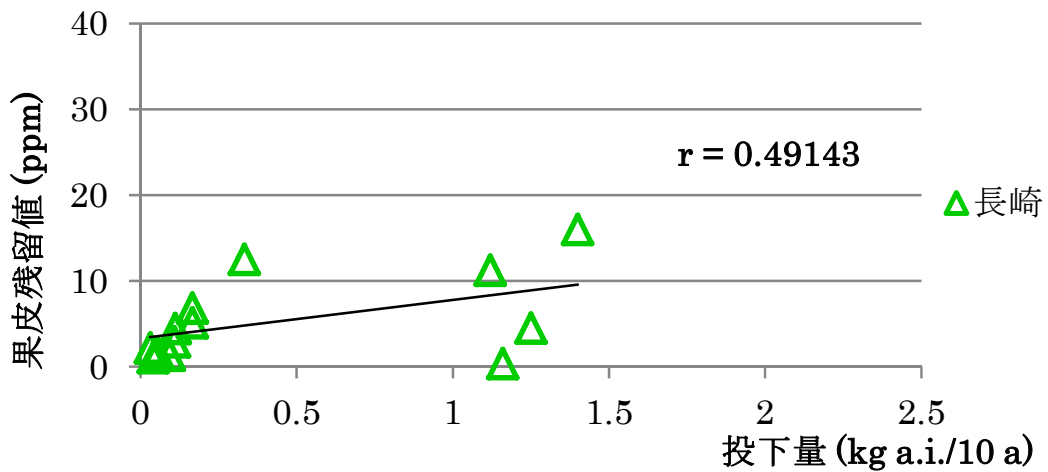


図 4-12. 長崎 PHI 14 日 (n=15)

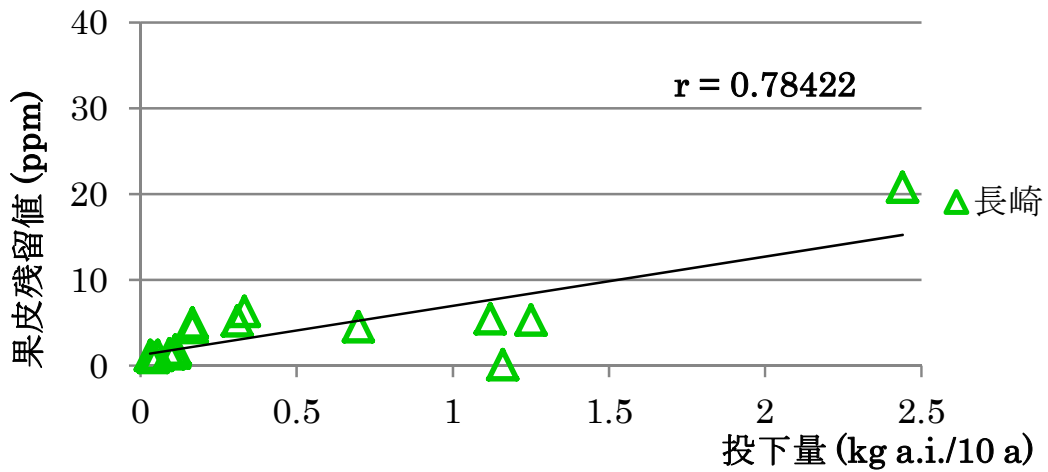
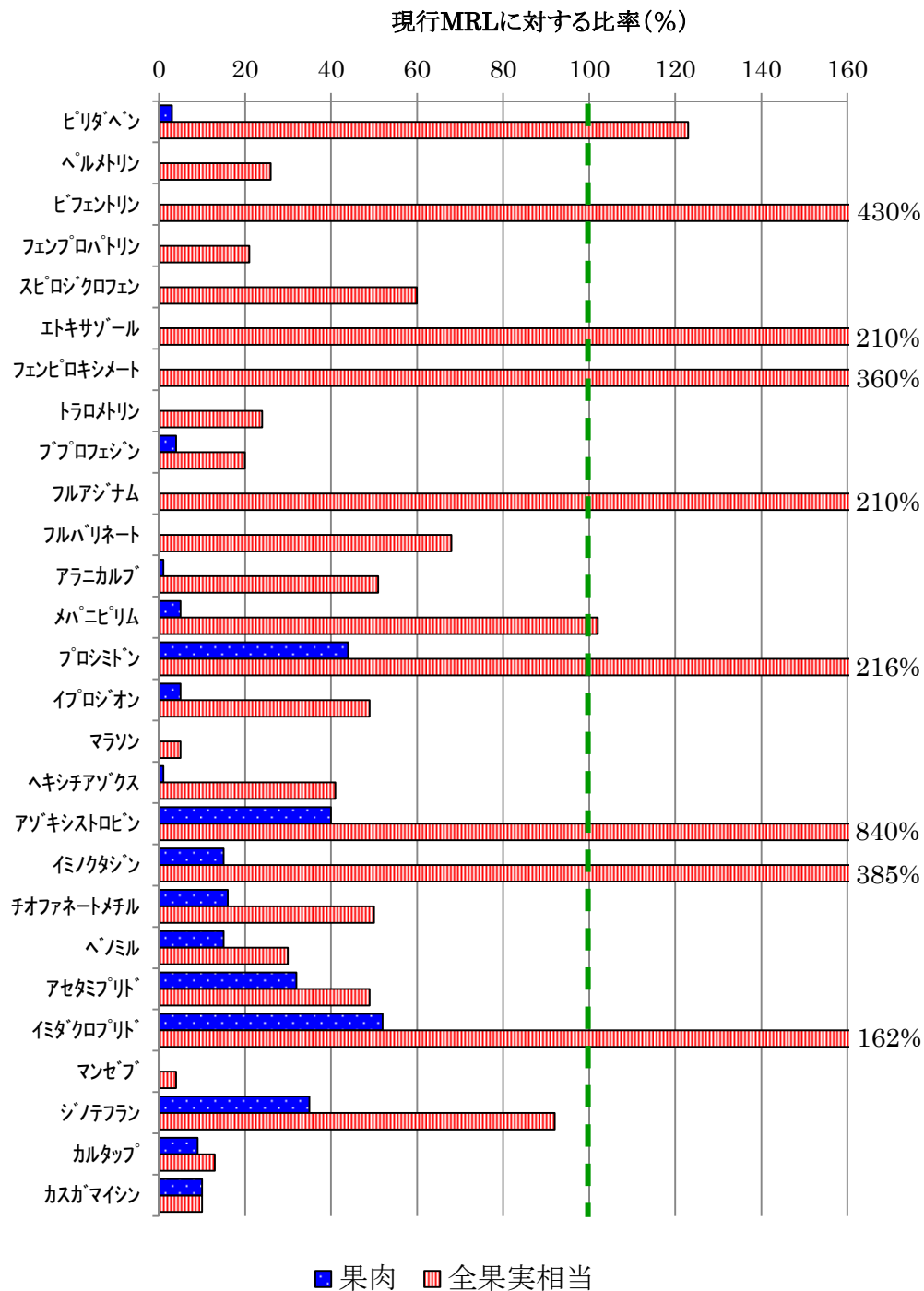


図 5. 残留基準に対する果肉残留値及び全果実相当残留値の比較



注)

農薬は log Pow の大きい順に記載。

図 6. 果肉分布率と物理化学的性質の比較

図 6-1. *n*-オクタノール/水分配係数 (log Pow)

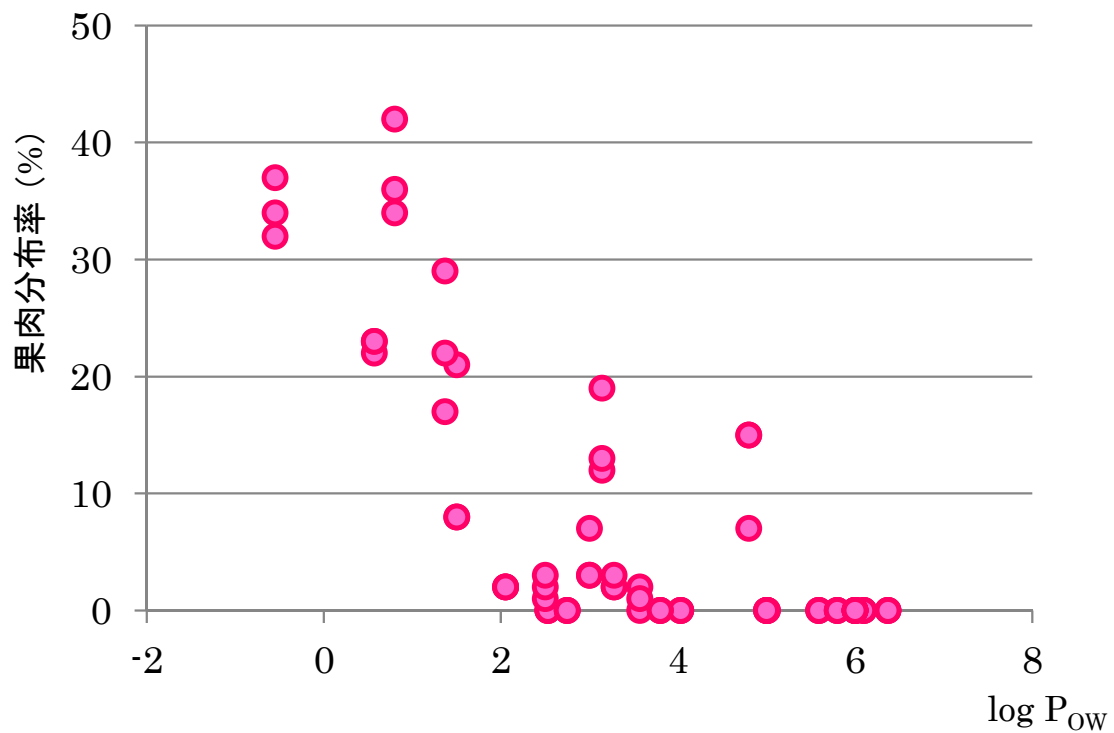


図 6-2. 水溶解度

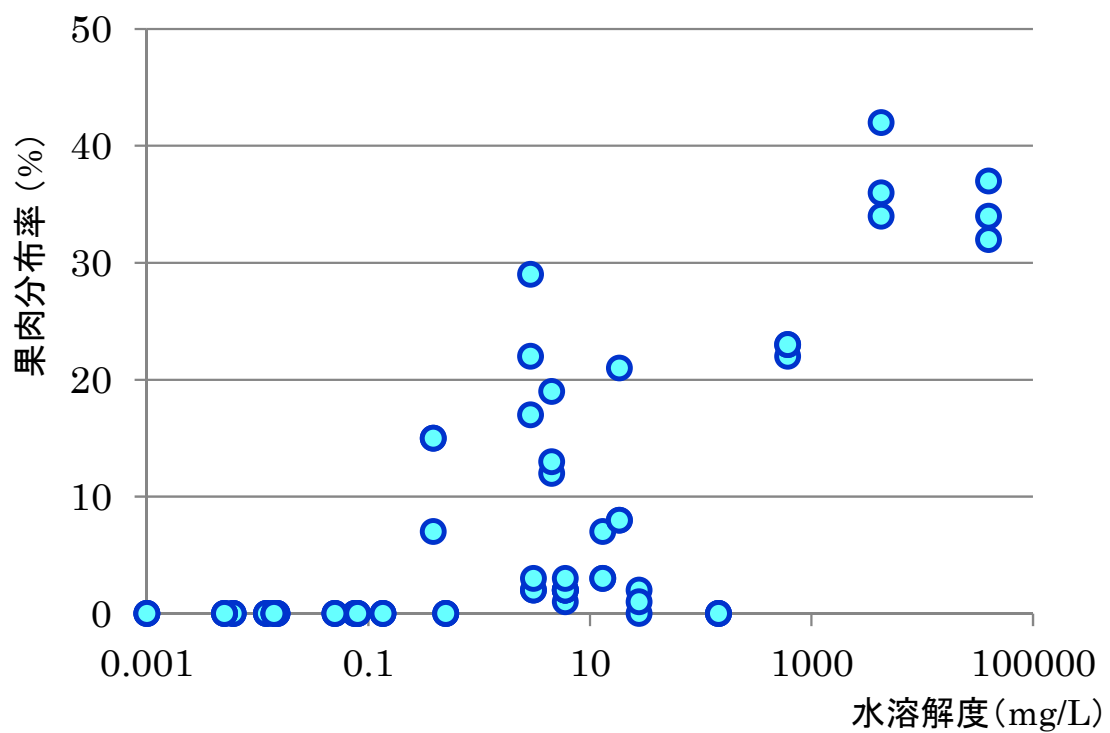
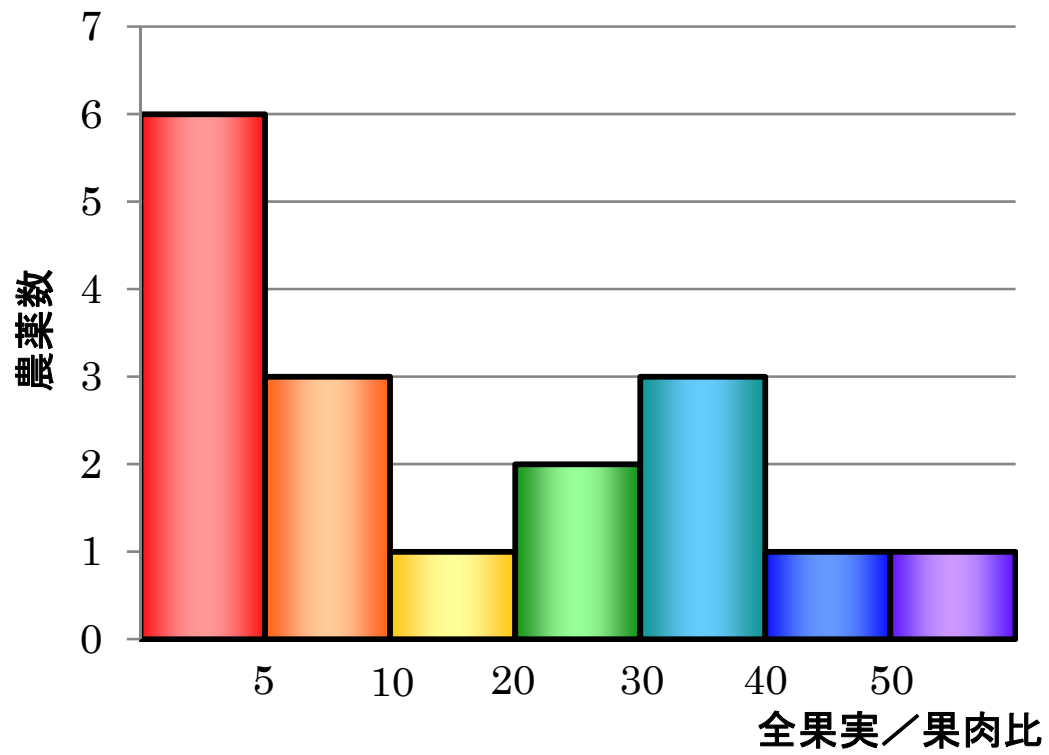


図 7. 全果実／果肉比の平均値の分布



びわ作物残留試験・圃場試験概要

1. 試験目的

びわの既登録農薬について果実全体、果皮及び果肉の残留濃度を調査した。

2. 試験指針

試験の実施に際する詳細については、「農薬作物残留試験の手引き（未定稿）」（平成15年2月 社団法人日本植物防疫協会・財団法人日本植物調節剤研究協会）に準拠して実施した。

3. 試験実施場所

(a) 試料調製

千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所（千葉）
一般社団法人日本植物防疫協会高知試験場（高知）
長崎県農林技術開発センター（長崎）

(b) 残留分析

アラニカルブ、カルタップ及びマンゼブ（ETUを含む）分析担当

一般財団法人残留農薬研究所（担当者）飯島 和昭
連絡先 〒303-0043 茨城県常総市内守谷町4321
Tel: 080-5405-7936, Fax: 0297-27-4517

カスガマイシン分析担当

北興化学工業株式会社 開発研究所（担当者）北折 和彦
連絡先 〒243-0023 神奈川県厚木市戸田2165
Tel: 046-228-5881, Fax: 046-228-0164

4. 対象農薬

- ① オリオン水和剤（アラニカルブ 40.0%）
 - ② カスミンボルドー水和剤（カスガマイシン一塩酸塩 5.7%）
 - ③ ジマンダイセン水和剤（マンゼブ 80.0%）
 - ④ パダン SG 水溶剤（カルタップ 75.0%）
- いずれも市販製剤を供試した。

5. 対象農作物

びわ（千葉及び高知：露地栽培，長崎：施設栽培）
栽培形態：有袋栽培（散布時には袋を外した）

6. 試験設計

1) 試験区・試験農薬

処理区2区と無処理区1区を設けた。各試験区は定められた採取量の試料が確保できる面積を設定した。原則として前年の収穫後に試験農薬が使用されていない樹を供試した。

試験期間中は試験農薬の周辺からの漂流飛散による汚染に注意した。

< A区 > 2農薬散布

オリオン水和剤 (1000 倍), カスミンボルドー水和剤 (1000 倍)

< B区 > 2農薬散布

ジマンダイセン水和剤 (600 倍), パダン SG 水溶剤 (1500 倍)

< C区 >

無処理

2) 処理方法

各試験農薬毎に指示された希釈倍数となるように希釈した薬液を適正な散布圧力が保たれる散布機具を用いて10 a当たり400～652 Lの割合で作物の大きさに合わせた十分な量(葉から滴り落ちる程度)を散布した。薬液には展着剤は加用しないこととし、十分に攪拌した後に散布した。混用散布の組み合わせと処理日は第8項を参照。なお、薬液散布前に袋を外し、薬液が乾いた後袋をかけ直した。

3) 試料採取

処理区A試料は、指示された採取日(3回採取)に試験区内の偏りがないように採取した。試料は、試験地域の出荷基準内、かつできるだけ大きさのそろった果実2kg程度を採取した。試料は残留農薬研究所及び北興化学工業株式会社開発研究所にそれぞれ果実1kg以上ずつ送付した。

処理区B試料は、指示された採取日(4回採取)に試験区内の偏りがないように採取した。試料は、試験地域の出荷基準内、かつできるだけ大きさのそろった果実2kg程度を採取した。

無処理区試料は、農薬汚染を受けないように処理区の採取前に市場出荷が可能な果実を採取し、残留農薬研究所には6.0kg、北興化学工業株式会社開発研究所には1.5kg以上送付した。

採取した試料は、試験区ごとの取り違いが起きないように採取カゴ等に予め送付する試験区ラベルを入れることで分別した。

4) 試料送付

試料は採取当日に分析場所に冷蔵宅配便によりできるだけ早い到着日を指定して送付した。採取試料は、試験区ごとに別梱包とし、未使用の清浄なダンボール箱を用いた。輸送中に試料が損傷しないように適切な緩衝材(未使用の包装紙等)を用いて固定及び保護した。

5) 試験予定の連絡

試料調製の担当者は、処理及び採取の日程を事務局及び残留分析担当者にファクシミリにより連絡した。

6) 気象観測

試験区の気象(日最低, 日最高, 日平均気温, 日降水量(施設栽培の場合は不要))

を観測した。露地栽培の場合は試験場所近隣のアメダスデータを用いることでも良いとした。施設栽培の場合は試験施設に観測機器を設置し測定した。

7. 報告

試料調製方法および試験期間中の気象（平均気温及び降水量）等については，試料調製明細書（資料3）を参照。

8. 圃場試験における供試農薬の処理条件

試験区	一般名	希釈 倍数	幼 果 期	7 日 後	14 日 後	35 日 前	28 日 前	21 日 前	14 日 前	7 日 前	収穫1 (試料番号)	収穫2 (収穫1の 7日後) (試料番号)	収穫3 (収穫1の 14日後) (試料番号)	送付先		
A	オリオン水和剤	1000倍				▼	▼	▼	▼	▼	○ (A-1)	○ (A-2)	○ (A-3)	残留研 北興化学		
	カスミンホールドー	1000倍	▼	▼	▼											
試験区	商品名	希釈 倍数	落 弁 期	7 日 後	96 日 前	89 日 前	82 日 前	81 日 前	75 日 前	74 日 前	67 日 前	60 日 前	収穫1 (試料番号)	収穫2 (収穫1の 7日後) (試料番号)	収穫3 (収穫1の 15日後) (試料番号)	送付先
B	ジマンダイセン 水和剤	600倍	▼	▼									○ (B-1)	○ (B-3)	-	残留研
	パダンSG水溶剤	1500倍					▼		▼	▼	▼					
	ジマンダイセン 水和剤	600倍	▼	▼									○ (B-2)		○ (B-4)	
	パダンSG水溶剤	1500倍			▼	▼	▼		▼							

注) 試験区Bでのマンゼブ及びETU分析試料(ジマンダイセン水和剤を散布)はB-1+B-2, B-3及びB-4の3試料。カルタップ分析試料(パダンSG水溶剤を散布)はB-1, B-2及びB-4の3試料。

びわ作物残留試験・残留分析詳細①
(H26_A区_残留農薬研究所)

1. 分析対象物質

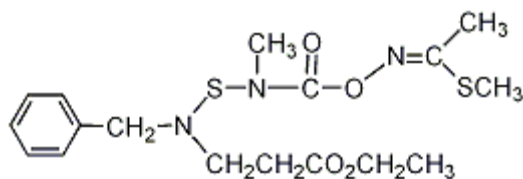
アラニカルブ

化学名： ethyl (Z)-N-benzyl-N-[[methyl(1-methylthioethylideneamino-oxycarbonyl)amino]thio]-β-alaninate

分子式： C₁₇H₂₅N₃O₄S₂

分子量： 399.5

構造式：



性状： 薄黄色結晶

融点： 46.6～47.0°C

蒸気圧： <0.0047 mPa (20°C)

分配係数： log Pow = 3.57 ± 0.06

溶解性： 水 27.7 mg/L (20°C)

トルエン，ジクロロメタン，メタノール，アセトン，酢酸エチル；
95%以上溶解

安定性： 100°C まで安定；54°C，30 日間で 0.2～1.0%程度分解

中性及び弱塩基性条件下で安定，酸性及び強塩基性条件下で不安定，
光分解半減期；6 時間（ガラス板上で太陽光照射）

出典：The e-Pesticide Manual 15th Edition

2. 標準品及び試薬

アラニカルブ標準品： 純度 99.9%（和光純薬工業製）

アセトニトリル，アセトン，メタノール：残留農薬試験用（和光純薬工業製）

アセトニトリル： LC/MS 用（和光純薬工業製）

水： PURELAB Flex System (Veolia Water Solutions & Technologies,
Saint Maurice, France) で精製した水

リン酸二水素カリウム： 試薬特級（和光純薬工業製）

炭酸水素ナトリウム： 試薬特級（和光純薬工業製）

酢酸アンモニウム： 試薬特級（和光純薬工業製）

水酸化ナトリウム： 試薬特級（和光純薬工業製）

0.2 mol/L リン酸緩衝液 (pH 8) : 第 1 液 250 mL に第 2 液 231 mL を混和し、水を加えて 1000 mL としたもの

(第 1 液 ; リン酸二水素カリウム 13.61 g を水に溶かし, 500 mL としたもの)

(第 2 液 ; 水酸化ナトリウム 4.0 g を水に溶かし, 500 mL としたもの)

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

3. 装置及び機器

電子天秤 :	XS2002S (メトラー・トレド製)
台秤 :	FG-60KBM及びFV-60KA2 (エー・アンド・デイ製)
ミキサー :	ラッセルホブス 3901JP (ソルトン・ヨーロッパ製) MX-X108 (パナソニック製)
pHメーター :	F-72 (堀場製作所製)
液体クロマトグラフ・質量分析計 (LC-MS/MS) :	1290 HPLC (Agilent 製) 6460 Triple Quad LC/MS (Agilent 製)
データ処理装置 :	MassHunter (Agilent 製)

4. 液体クロマトグラフ・質量分析計の操作条件

4.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム :	ZORBAX Eclipse Plus C18 (Agilent 製), 内径 2.1 mm, 長さ 100 mm, 粒径 1.8 µm
溶離液 :	5 mmol/L 酢酸アンモニウム / アセトニトリル (v/v) 65:35(2 min) – 5 min – 5:95(1 min)
流速 :	0.3 mL/min
カラム温度 :	40°C
試料注入量 :	2 µL
保持時間 :	約 6.1 min

4.2. 質量分析計

イオン化法 :	エレクトロスプレー イオン化法 (ESI) 正モード
乾燥ガス温度 :	300°C
乾燥ガス流量 :	5 L/min
ネブライザー圧力 :	45 psi
シースガス温度 :	400°C
シースガス流量 :	11 L/min

イオン導入電圧：	3500 V
フラグメンター電圧：	50 V
コリジョン電圧：	5 V
	(コリジョンガス; N ₂)
イオン検出法：	MRM
モニタリングイオン：	プリカーサーイオン m/z 400.0
	プロダクトイオン m/z 238.1

5. 検量線の作成

アラニカルブの標準品10.0 mgを50 mLのメスフラスコに精秤し、メタノールに溶解して200 mg/L標準原液を調製した。この標準原液をメタノールで希釈して10 mg/L標準溶液を調製し、さらにメタノールで希釈して0.2 mg/L標準溶液とした。この溶液をアセトニトリルで希釈して0.000025, 0.00005, 0.00025, 0.0005及び0.001 mg/Lの標準溶液を調製した。この溶液を前記条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入して、データ処理装置を用いてアラニカルブのピーク面積を測定し、横軸に重量、縦軸にピーク面積をとって検量線を作成した。

6. 分析法

6.1. 分析操作

6.1.1. 試料の前処理

①無処理区試料 (C区)

受領した試料は全体の重量を量った後、アラニカルブ分析用試料及びカルタップ分析用試料として各1 kgを取り分け、残りをマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。さらに、果皮を除去した後、包丁で縦に切れ目を入れ、2つに分けて種子を除き、果肉、果皮及び種子の重量をそれぞれ量った。

アラニカルブ分析用試料の果肉及び果皮は、試料500 gに対して0.2 mol/Lリン酸緩衝液 (pH 8) 200 g及び飽和炭酸水素ナトリウム水溶液50 gをそれぞれ加えてミキサーで均一化し、分析に供した。

なお、試料は使用後、密封して冷凍保存した。また、それぞれ量った果肉重量、果皮重量及び種子重量を用いて果肉／果皮／種子重量比 (%) を算出した。

②処理区試料

受領した試料は重量を量り、果梗を除去した。果皮を除去した後、包丁で縦に切れ目を入れ、2つに分けて種子を除いた。果肉、果皮及び種子の重量をそれぞれ量った。以降の操作は①のアラニカルブ分析用試料と同じ。

6.1.2. 抽出

6.1.2.1. 果肉

均一化した試料30 g（試料20 g相当）を三角フラスコに量りとり，アセトン100 mLを加えて30分間振とう抽出した。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し，残渣をアセトン50 mLで洗い，同様にろ過した。ろ液を合わせアセトンで200 mLに定容し，その0.5 mL（試料0.05 g相当量）を分取した。

6.1.2.2. 果皮

均一化した試料15 g（試料10 g相当）を三角フラスコに量りとり，アセトン100 mLを加えて30分間振とう抽出した。抽出物をろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し，残渣をアセトン50 mLで洗い，同様にろ過した。ろ液を合わせアセトンで200 mLに定容し，その1 mL（試料0.05 g相当量）を分取した。

6.1.3. C₁₈ミニカラムによる精製

抽出液に水2 mLを加えて混合した後，C₁₈ミニカラム（アセトニトリル及び水 各5 mLで前処理）に流下した。次いで，アセトニトリル／水（50:50, v/v）混液5 mLを流下し，溶出液を捨てた。さらに，アセトニトリル5 mLを流下し，溶出液を取った。

6.1.4. 定量

C₁₈ミニカラムの溶出液をアセトニトリルで10 mLに定容した。必要に応じて，アセトニトリルで希釈した後，前記条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入してピーク面積を求め，検量線より重量を求め，試料中の残留濃度を算出した。

6.2. 定量限界値（LOQ）及び検出限界値（LOD）

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	定量限界 (ppm)
<u>果肉及び果皮</u>				
0.0001	0.05	10	2	0.01
最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μL)	検出限界 (ppm)
<u>果肉及び果皮</u>				
0.00005	0.05	10	2	0.005

6.3. 回収率

分析法確認のため、果肉は平成25年度本事業における長崎の無処理区試料、果皮は市販品を用いて、定量限界相当（0.01 ppm）及びその50倍（0.5 ppm）の添加濃度における回収試験を各5連分析で実施した。さらに、果皮は千葉、高知及び長崎の本年度得た無処理区試料を用いて10 ppmの追加回収実験を実施し、分析法の確認をした。なお、無処理区試料は2連分析し、果肉及び果皮ともにいずれの試料も全て定量限界未満（<0.01 ppm）であった。回収試験結果を表に示す。

6.3.1. 果肉の回収率

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>アラニカルブ</u>						
長崎(H25)*	0.5	88, 86,	88, 81	87,	86	3.4
長崎(H25)*	0.01	105, 101,	105, 95	101,	101	4.1

*平成25年度試験の無処理区試料

6.3.2. 果皮の回収率

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>アラニカルブ</u>						
千葉	10	94,	94			
高知	10	91,	90		93	1.9
長崎	10	94,	93			
市販品	0.5	103, 98,	102, 95	99,	99	3.2
市販品	0.01	116, 103,	116, 99	111,	109	7.1

7. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成9年4月1日付け衛食第117号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき、内部精度管理を行った。

管理基準：分析を行う都度、各1検体の無処理区試料及び0.1 ppm添加試料（クォリティーコントロール試料）を分析した。

クォリティーコントロール試料分析結果を表に示す。

7.1. クォリティーコントロール試料分析結果

7.1.1. 果肉

成分名	分析日	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値(ppm)
<u>アラニカルブ</u>	2014/5/14	長崎	89	<0.01
	2014/5/22	長崎	81	<0.01
	2014/5/23	高知	88	<0.01
	2014/5/29	長崎	89	<0.01
	2014/6/4	千葉	87	<0.01
	2014/6/5	高知	92	<0.01
	2014/6/12	高知	81	<0.01
	2014/6/19	長崎	90	<0.01

7.1.2. 果皮

成分名	分析日	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値(ppm)
<u>アラニカルブ</u>	2014/5/14	長崎	90	<0.01
	2014/5/22	長崎	105	<0.01
	2014/5/23	高知	100	<0.01
	2014/5/29	長崎	94	<0.01
	2014/6/4	千葉	89	<0.01
	2014/6/5	高知	90	<0.01
	2014/6/12	高知	92	<0.01
	2014/6/19	千葉	84	<0.01

8. 保存安定性試験

試料到着後、直ちに分析したため、保存安定性の確認は実施しなかった。

9. 試料重量等

試料	経過 日数 ^a	平均重量 ^b (g/個)	総平均重量 (g/個)	総重量 (kg)	総重量の平均 (kg)	重量比(%)			果皮の厚さの平均 ^c (mm)
						果肉	果皮	種子	
千葉	—	73.1 [67.2]	70.6	1.17 [6.25]	1.53	57	24	19	1.6 [1.0～ 2.5]
	7	67.1		1.61		59	22	19	1.6 [0.5～ 2.4]
	14	74.1		1.63		59	22	19	1.3 [0.9～ 2.0]
	21	68.0		1.70		60	19	21	1.1 [0.4～ 2.2]
						平均 59:22:19			平均 1.4
高知	—	28.9 [25.8]	31.0	1.01 [6.06]	1.03	59	24	17	1.3 [0.5～ 2.3]
	7	31.4		1.10		59	25	16	1.6 [0.9～ 2.1]
	14	34.2		1.13		56	27	17	1.7 [0.9～ 2.4]
	21	29.3		0.880		59	26	15	1.5 [0.7～ 2.0]
						平均 58:26:16			平均 1.5
長崎	—	44.2 [36.6]	39.2	1.06 [6.04]	1.16	62	23	15	1.6 [0.9～ 2.4]
	7	37.2		1.19		64	22	14	1.5 [0.9～ 2.5]
	14	37.6		1.09		66	19	15	0.7 [0.2～ 1.6]
	21	37.9		1.29		65	21	14	0.8 [0.3～ 1.9]
						平均 64:21:15			平均 1.2
3 ほ場の総平均重量				3 ほ場の総重量の平均					
46.9 g/個				1.27 kg					

^aアラニカルブ最終散布からの日数。

^b無処理区はアラニカルブ分析に用いた試料のみの値。

[]内は受領した全ての無処理区試料の値。

^c[]内は実測値の範囲

10. 作物写真の一例

10.1. 千葉



千葉 無処理



千葉 収穫1 (試料番号A-1)



千葉 収穫2 (試料番号A-2)



千葉 収穫3 (試料番号A-3)

10.2. 高知



高知 無処理



高知 収穫1 (試料番号A-1)



高知 収穫2 (試料番号A-2)



高知 収穫3 (試料番号A-3)

10.3. 長崎



長崎 無処理



長崎 収穫1 (試料番号A-1)



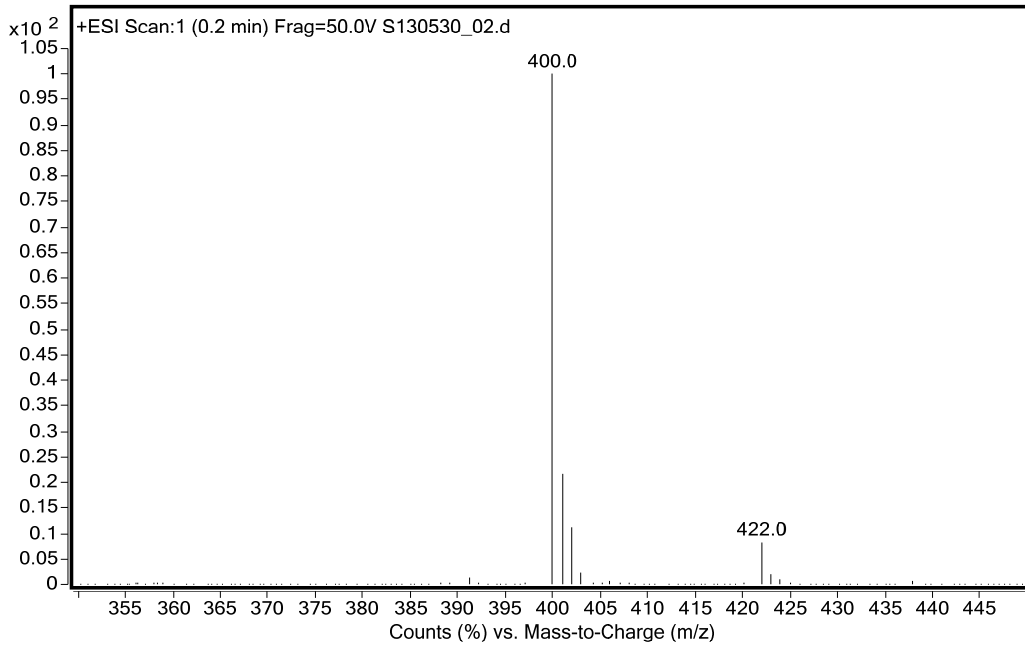
長崎 収穫2 (試料番号A-2)



長崎 収穫3 (試料番号A-3)

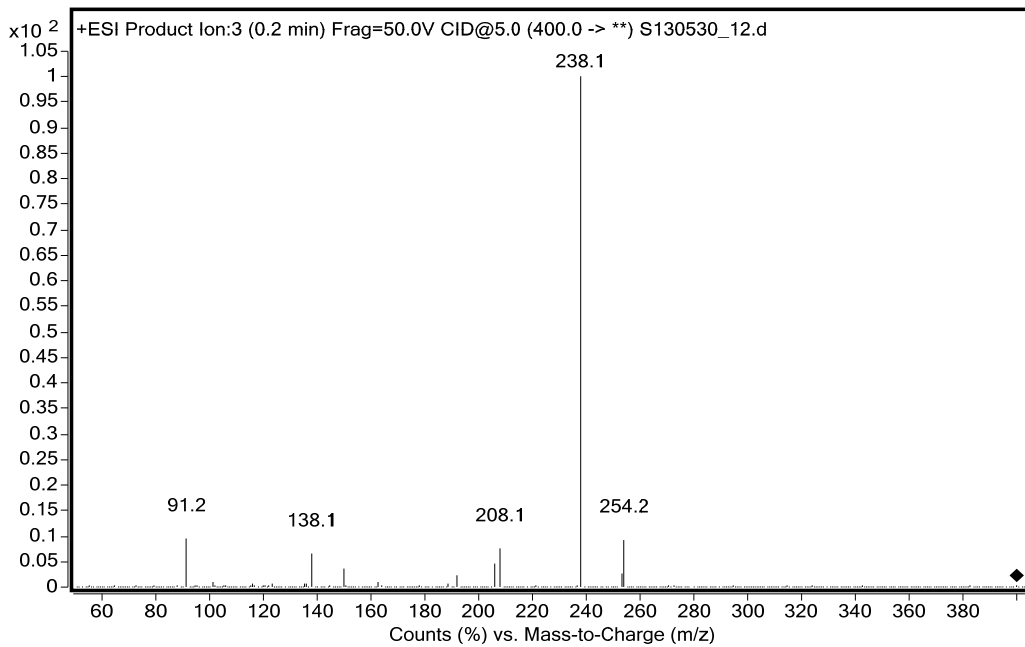
付図-1. マススペクトル

アラニカルブのマススペクトル (一次イオン) の一例 (正モード)

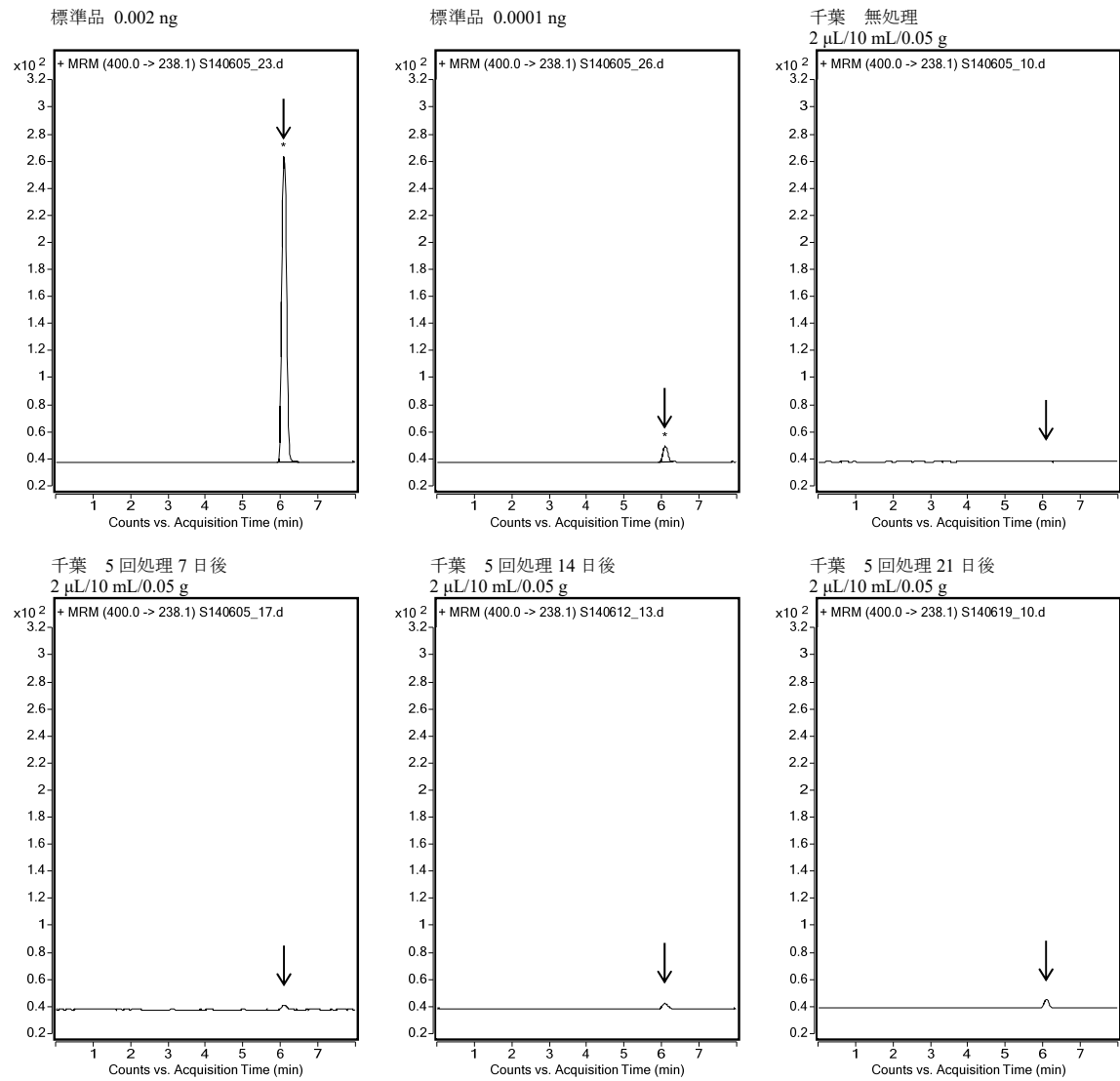


アラニカルブのプロダクトスキャンスペクトルの一例

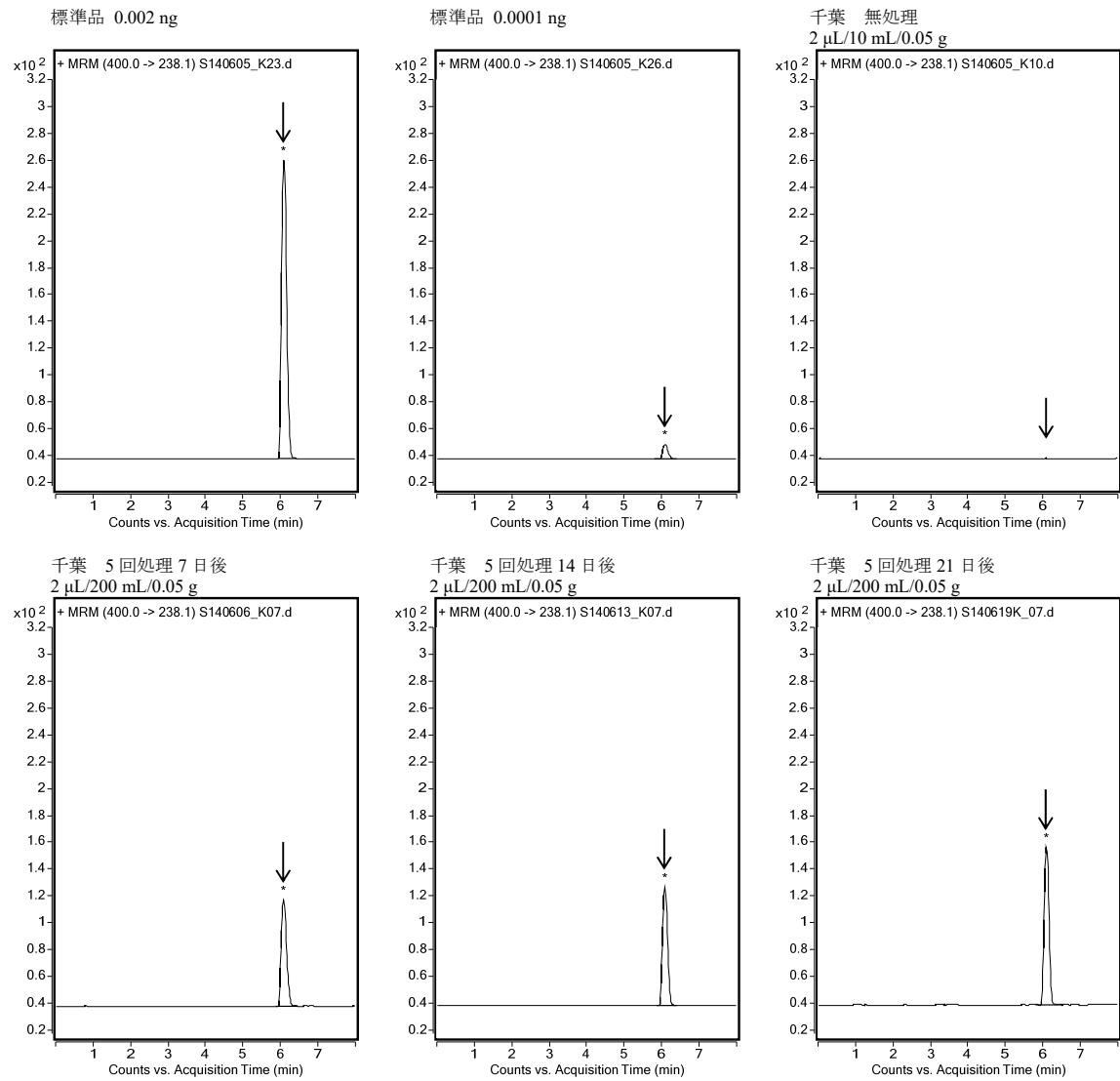
(プリカーサーイオン ; m/z=400.0, 正モード)



付図-2. 果肉のクロマトグラム (代表例)



付図-3. 果皮のクロマトグラム (代表例)



びわ作物残留試験・残留分析詳細②
(H26_A区_北興化学工業株式会社)

1. 分析対象物質

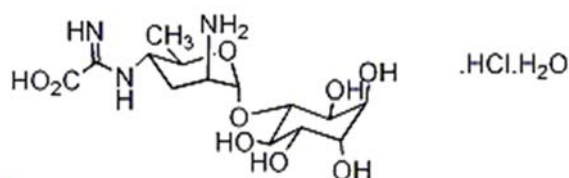
カスガマイシンー塩酸塩

化学名： 1L-1,3,4/2,5,6-1-deoxy-2,3,4,5,6-pentahydroxycyclohexyl 2-amino-2,3,4,6-tetradecoxy-4-(α -iminoglycino)- α -D-arabino-hexopyranoside hydrochloride hydrate

分子式： $C_{14}H_{28}ClN_3O_{10}$

分子量： 433.8

構造式：



性状： 白色粉末

融点： 202～230℃ (分解)

蒸気圧： $<1.33 \times 10^{-5}$ Pa (25℃)

溶解性(25℃)： 水 228 (pH 7, g/L)

メタノール 7.44, アセトン 1.2×10^{-3} (以上 g/L)

ヘキサン, ジクロロメタン, アセトニトリル, トルエン, 酢酸エチル

不溶 ($<1 \times 10^{-4}$ g/L)

分配係数： $\log P_{ow} < -1.96$ (23℃)

出典： 北興化学工業株式会社資料

2. 標準品及び試薬

カスガマイシン標準品：純度 99.9% (和光純薬工業製)

アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用 (和光純薬工業製)

メタノール：高速液体クロマトグラフ用 (関東化学製)

酢酸：試薬特級 (関東化学製)

アンモニア水 (25%)：試薬特級 (和光純薬工業製)

水：超純水, LC/MS 用蒸留水 (関東化学製)

ハイフロスーパーセル (和光純薬工業製)

酢酸/超純水 (0.1/100, v/v)：酢酸 1mL を超純水 1L に混合したもの

アンモニア水／メタノール (1/99, v/v) : アンモニア水 10mL をメタノール 99mL に混
合したもの

HLB ミニカラム : Supel-Select HLB, 60 mg/3 mL (Sigma-Aldrich 製)

MCX ミニカラム : Oasis MCX, 150 mg/6 mL (日本ウォーターズ製)

3. 装置及び機器

精密天秤 :	XP-204 (メトラー・トレド製)
電子天秤 :	BW4200H (島津製作所製)
ミキサー :	パナソニック MX-X700
高速ホモジナイザー :	ポリトロンPT3100D (KINEMATICA.CH製, スイス)
振とう機 :	SR-2 (タイテック製)
遠心分離機 :	H-30R (コクサン製)
液体クロマトグラフ・質量分析計 (LC-MS/MS) :	Alliance 2695 HPLC (日本ウォーターズ製) Quattro Micro API MS/MS (日本ウォーターズ製)
データ処理装置 :	MassLynx (日本ウォーターズ製)

4. 測定機器の操作条件

4.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム :	Inertsil Amide (ジールサイエンス製), 内径 2.1 mm, 長さ 75 mm, 粒径 3 µm
溶離液 :	0.1%酢酸／アセトニトリル 30:70 (v/v)
流速 :	0.25 mL/min
カラム温度 :	40°C
試料注入量 :	20 µL
保持時間 :	約 8 min

4.2. 質量分析計

イオン化法 :	エレクトロスプレー イオン化法 (ESI), 正モード
キャピラリー電圧 :	1.0 kV
コーン電圧 :	12 V
コリジョンエネルギー :	22 eV
衝突ガス :	アルゴン
イオン源温度 :	140°C
Desolvation温度 :	400°C
コーンガス流量 :	50 L/hr
Desolvationガス流量 :	600 L/hr

イオン検出法：	MRM
モニタリングイオン：	プリカーサーイオン m/z 380.0
	プロダクトイオン I (定量) m/z 112.0
	プロダクトイオン II (定性) m/z 200.0

5. 検量線の作成

5.1. 分析法の妥当性確認及び保存安定性試験に用いる標準溶液の調製

カスガマイシンの標準品25.0 mg相当を50 mLのメスフラスコに精秤し、超純水に溶解して500 mg/L標準原液を調製した。この原液を超純水で希釈して20 mg/L標準溶液を調製した。さらに、この溶液を超純水で希釈して0.1, 0.2, 1, 2, 4 mg/Lの標準溶液を調製した。

5.2. 検量線用のマトリックス標準溶液の調製

第5.1.項で調製した1 mg/L標準溶液をアセトニトリル/超純水(1/1, v/v)で希釈して0.5, 1.25, 2.5, 5, 10, 25, 40, 50 µg/Lの検量線用標準溶液を調製した。

果肉分析用のマトリックス標準溶液は、検量線用標準溶液の4mLを第6.1.3.項に記載の操作で得られた無処理区試料の残留物に加えて、溶解し調製した。

果皮分析用のマトリックス標準溶液は、検量線用標準溶液の2mLを第6.1.3.項に記載の操作で得られた無処理区試料の濃縮物に加えて、溶解し調製した。

5.3. 検量線の作成

第5.2.項で調製した検量線用のマトリックス標準溶液の各20 µL (0.01~1.0ng相当)を第4.項に記載した条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入して、データ処理装置を用いてカスガマイシンのピーク面積を測定し、横軸に重量、縦軸にピーク面積をとって検量線を作成した。

6. 分析法

6.1. 分析操作

6.1.1. 試料の前処理

受領した試料は果実の個数及び重量を記録した。全ての果実について果梗を除去後、果肉と果皮に分けて、果皮及び果梗の重量を測定した。ついで、果肉と種子を分別し、果肉と種子各々の重量を測定した。

- ①果肉：果肉は細断したものを2分割し、ひとつを分析用、もうひとつを保存用としてそれぞれの容器に入れて密封し、-20℃以下に保存した。分析用の果肉試料は分析時にミキサーを用いて磨砕均一化した。
- ②果皮：果皮は細切し、果皮試料の重量の2倍量の超純水を加えミキサーを用いて磨砕均一化した。磨砕均一化したものを2分割し、ひとつを分析用、もうひとつを保存用として

それぞれの容器に入れて密封し、 -20°C 以下に保存した。磨砕均一化した果皮試料を分析に供した。

測定した果肉、果皮及び種子の重量から各部位の重量比 (%) を算出した。

6.1.2. 抽出

6.1.2.1. 果肉

磨砕均一化した試料20 gを容器にはかりとり、酢酸/超純水(0.1/100, v/v)100 mLを加えて、氷冷しながら高速ホモジナイザーを用いて1分間抽出した。ホモジナイザーのシャフトの先端部を酢酸/超純水(0.1/100, v/v)約20 mLで洗い、洗液を抽出液に合わせた。抽出液全部を300 mL容三角フラスコに移し、容器内を酢酸/超純水(0.1/100, v/v)約20 mLで洗い、洗液を抽出液に合わせた。抽出液を振とう機を用いて30分間振とうした。抽出液にハイフロスーパーセル約2 gを加えて、吸引ろ過器を用いてろ過した。三角フラスコ及びろ過残渣を酢酸/超純水(0.1/100, v/v) 約30 mLで洗い、ろ液に合わせた。ろ液を200 mL容メスフラスコに移し、酢酸/超純水(0.1/100, v/v)で定容した。定容した抽出液から5 mL (試料0.5 g相当) を分取した。

6.1.2.2. 果皮

磨砕均一化した試料15 g (果皮として5g) を容器にはかりとり、酢酸/超純水(0.1/100, v/v)100 mLを加えて、氷冷しながら高速ホモジナイザーを用いて1分間抽出した。ホモジナイザーのシャフトの先端部を酢酸/超純水(0.1/100, v/v)約20 mLで洗い、洗液を抽出液に合わせた。抽出液全部を300 mL容三角フラスコに移し、容器内を酢酸/超純水(0.1/100, v/v) 約20 mLで洗い、洗液を抽出液に合わせた。抽出液を振とう機を用いて30分間振とうした。抽出液にハイフロスーパーセル約2 gを加えて、吸引ろ過器を用いてろ過した。三角フラスコ及びろ過残渣を酢酸/超純水(0.1/100, v/v) 約30 mLで洗い、ろ液に合わせた。ろ液を200 mL容メスフラスコに移し、酢酸/超純水(0.1/100, v/v)で定容した。定容した抽出液から10 mL (試料0.25 g相当) を分取した。

6.1.3. 精製

HLBミニカラムを上、MCXミニカラムを下になるように連結し (以降、HLB/MCX連結ミニカラムと記載)、吸引装置に固定した。メタノール5 mL、超純水5 mL、酢酸/超純水(0.1/100, v/v)5 mLを順次流してHLB/MCX連結ミニカラムを調整した。

第6.1.2.項で分取した抽出液 (果肉 : 5 mL (試料0.5 g相当) , 果皮 : 10 mL (試料0.25 g相当)) をHLB/MCX連結ミニカラムに流下し、さらに超純水10 mLを流下して通過液を廃棄した。HLB/MCX連結ミニカラムからHLBミニカラムを取り外した。

残ったMCXミニカラムにメタノール10 mLを流し通過液を廃棄した後、アンモニア水/メタノール (1/99, v/v) 10 mLを流下し溶出液をナス型フラスコにとった。溶出液を減圧濃縮器を用いて 50°C で約1 mLまで濃縮した。濃縮液にメタノール10 mLを加えて再度減圧濃縮し、乾固した。

6.1.4. 定量

濃縮物を適量（果肉：4 mL，果皮：2 mL）のアセトニトリル／超純水（1/1, v/v）に溶解した。この溶液を第4.項に記載した条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入してピーク面積を求め、検量線より重量を求め、試料中のカスガマイシン残留濃度を算出した。

6.2. 定量限界値（LOQ）及び検出限界値（LOD）

6.2.1. 定量限界値

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	定量限界 (ppm)
<u>果肉</u>				
0.025	0.5	4	20	0.01
<u>果皮</u>				
0.025	0.25	2	20	0.01

6.2.2. 検出限界値

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	検出限界 (ppm)
<u>果肉</u>				
0.01	0.5	4	20	0.004
<u>果皮</u>				
0.01	0.25	2	20	0.004

6.3. 回収率

分析法確認のため、千葉、高知、長崎の果肉及び果皮の無処理区試料を用いて、定量限界相当（0.01 ppm）及びその20倍（0.2 ppm）の添加濃度における回収試験を高知試料は5連、千葉試料及び長崎試料は各3連分析で実施した。なお、無処理区試料は2連分析し、千葉、高知及び長崎のいずれの分析部位でも全て定量限界未満（<0.01 ppm）であった。回収試験結果を表に示す。

6.3.1. 果肉の回収率

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)			平均回収 率(%)	RSDr (%)	総平均回収 率(%)	RSDr (%)
高知	0.2	103, 98,	102, 94	101,	100	3.7	98	3.3
千葉	0.2	98,	96,	95	96	1.4		
長崎	0.2	96,	96,	94				
高知	0.01	115, 97,	107, 93	101,	103	8.4	99	8.6
千葉	0.01	93,	88,	87	96	7.9		
長崎	0.01	105,	103,	98				

6.3.2. 果皮の回収率

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)			平均回収 率(%)	RSDr (%)	総平均回収 率(%)	RSDr (%)
高知	0.2	90, 89,	90, 88	90,	89	1.0	91	2.2
千葉	0.2	94,	93,	92	93	1.3		
長崎	0.2	94,	92,	91				
高知	0.01	107, 102,	107, 101	103,	104	2.7	100	5.2
千葉	0.01	106,	98,	97	97	4.8		
長崎	0.01	95,	94,	93				

7. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成9年4月1日付け衛食第117号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき、内部精度管理を行った。

管理基準：分析を行う都度、各1検体の無処理区試料及び0.1 ppm添加試料（クォリティーコントロール試料）を分析した。

クォリティーコントロール試料分析結果を表に示す。

7.1. クォリティーコントロール試料分析結果

7.1.1. 果肉

成分名	分析日	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値(ppm)
<u>カスガマイシン</u>	2014/8/29	千葉	87	<0.01
	2014/9/19	千葉	94	<0.01
	2014/6/16	高知	86	<0.01
	2014/6/24	高知	83	<0.01
	2014/8/28	長崎	91	<0.01

7.1.2. 果皮

成分名	分析日	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の分析値(ppm)
<u>カスガマイシン</u>	2014/9/16	千葉	88	<0.01
	2014/9/19	千葉	87	<0.01
	2014/6/17	高知	86	<0.01
	2014/6/24	高知	88	<0.01
	2014/9/11	長崎	87	<0.01

8. 保存安定性試験

均一化した各無処理区試料にカスガマイシンを添加し、 -20°C に凍結保存した。試料の受領から分析着手までの日数以上の期間保存した後、同様に分析して回収率を求め、保存中の安定性を評価した。保存安定性試験の結果を表に示す。

8.1. 果肉の保存安定性試験結果

添加濃度 (ppm)	圃場名	保存期間 (日)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
0.2	千葉	115 (2014/5/27-2014/9/19)	95,	95	95
0.2	高知	28 (2014/5/27-2014/6/24)	84,	84	84
0.2	長崎	107 (2014/6/4-2014/9/19)	92,	92	92

8.2. 果皮の保存安定性試験結果

添加濃度 (ppm)	圃場名	保存期間 (日)	回収率 (%)		平均回収率 (%)
0.2	千葉	115 (2014/5/27-2014/9/19)	86,	84	85
0.2	高知	28 (2014/5/27-2014/6/24)	88,	87	88
0.2	長崎	107 (2014/6/4-2014/9/19)	83,	81	82

9. 試料重量等

試料	経過	平均重量 (g/個)	総平均重量 (g/個)	総重量 (kg)	総重量の平均 (kg)	重量比(%)		
	日数*					果肉	果皮	種子
千葉	—	69.4	68.4	1.87	1.69	73	9	18
	89	63.8		1.59		73	8	19
	96	75.0		1.65		71	8	21
	103	65.3		1.63		74	8	18
						<u>平均 73:8:19</u>		
高知	—	27.3	30.7	1.59	1.18	73	11	16
	112	32.4		1.13		76	9	15
	119	33.7		1.11		75	9	16
	126	29.4		0.882		76	9	15
						<u>平均 75:10:15</u>		
長崎	—	36.9	37.4	1.48	1.25	76	9	15
	64	38.8		1.17		80	6	14
	71	38.4		1.08		79	7	14
	78	35.4		1.28		79	8	13
						<u>平均 79:8:13</u>		
3ほ場の総平均重量				3ほ場の総重量の平均				
45.5 g/個				1.37 kg				

*カスガマイシン最終散布からの日数

10. 作物写真の一例

10.1. 千葉



千葉 無処理



千葉 処理89日後 (試料番号A-1)



千葉 処理96日後 (試料番号A-2)



千葉 処理103日後 (試料番号A-3)

10.2. 高知



高知 無処理



高知 処理112日後 (試料番号A-1)



高知 処理119日後 (試料番号A-2)



高知 処理126日後 (試料番号A-3)

10.3. 長崎



長崎 無処理



長崎 処理64日後 (試料番号A-1)



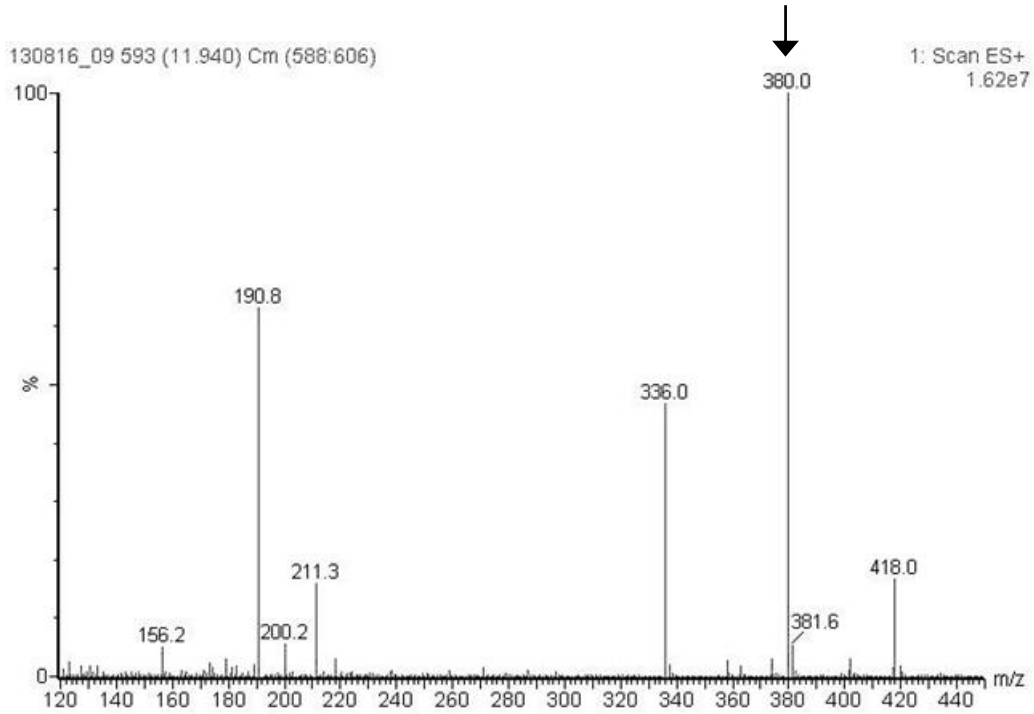
長崎 処理71日後 (試料番号A-2)



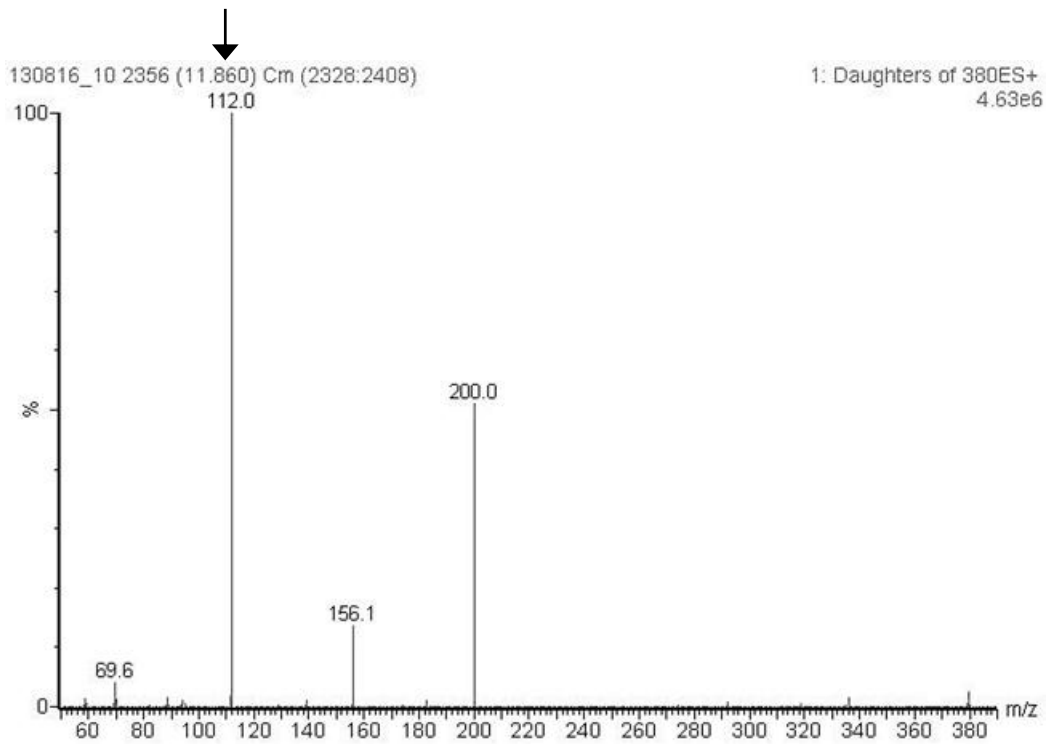
長崎 処理78日後 (試料番号A-3)

付図-1. マスペクトル

カスガマイシンのマスペクトル（一次イオン）の一例（正モード）

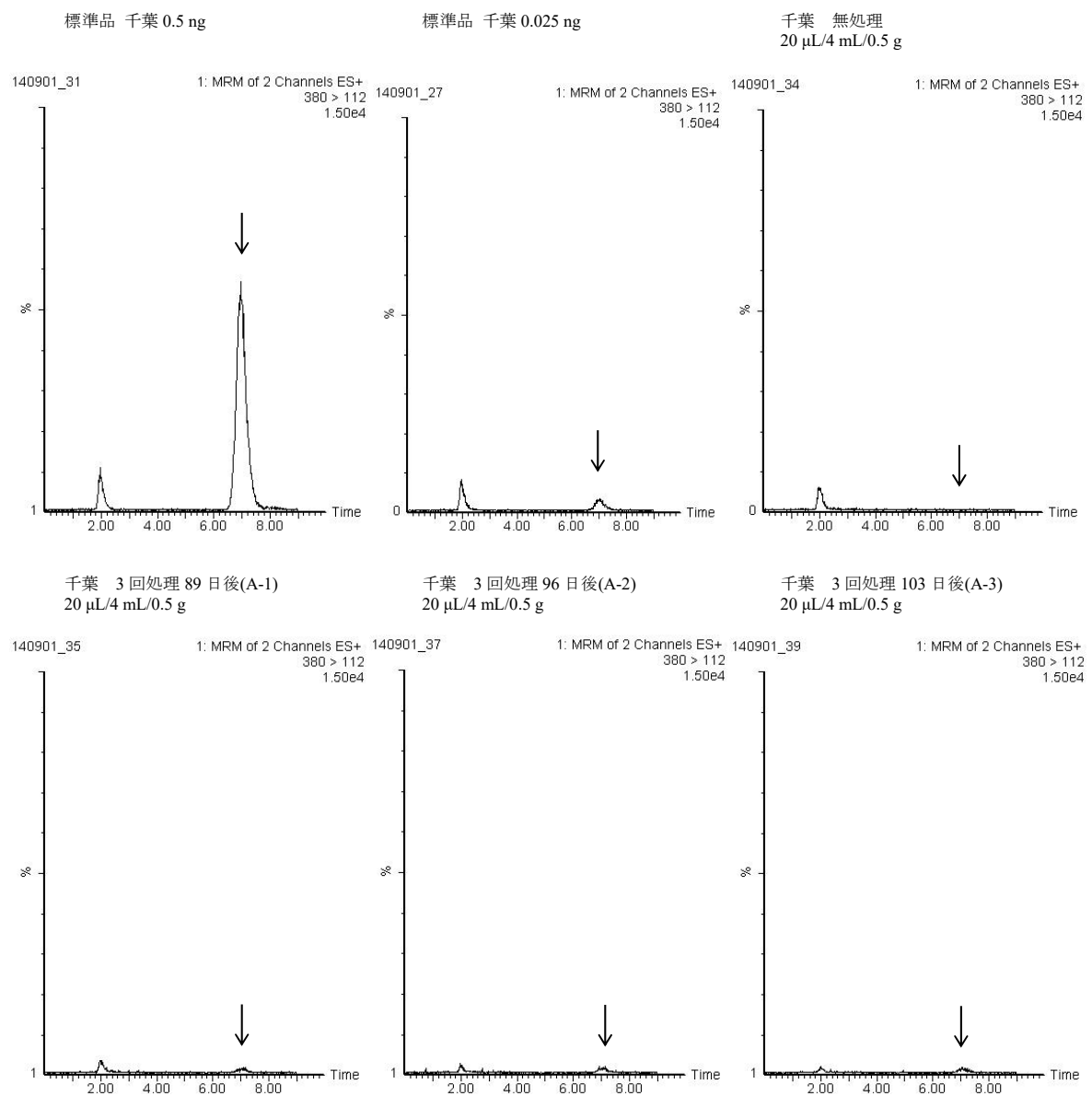


カスガマイシンのプロダクトスキャンスペクトルの一例
(プリカーサーイオン ; m/z=380.0, 正モード)

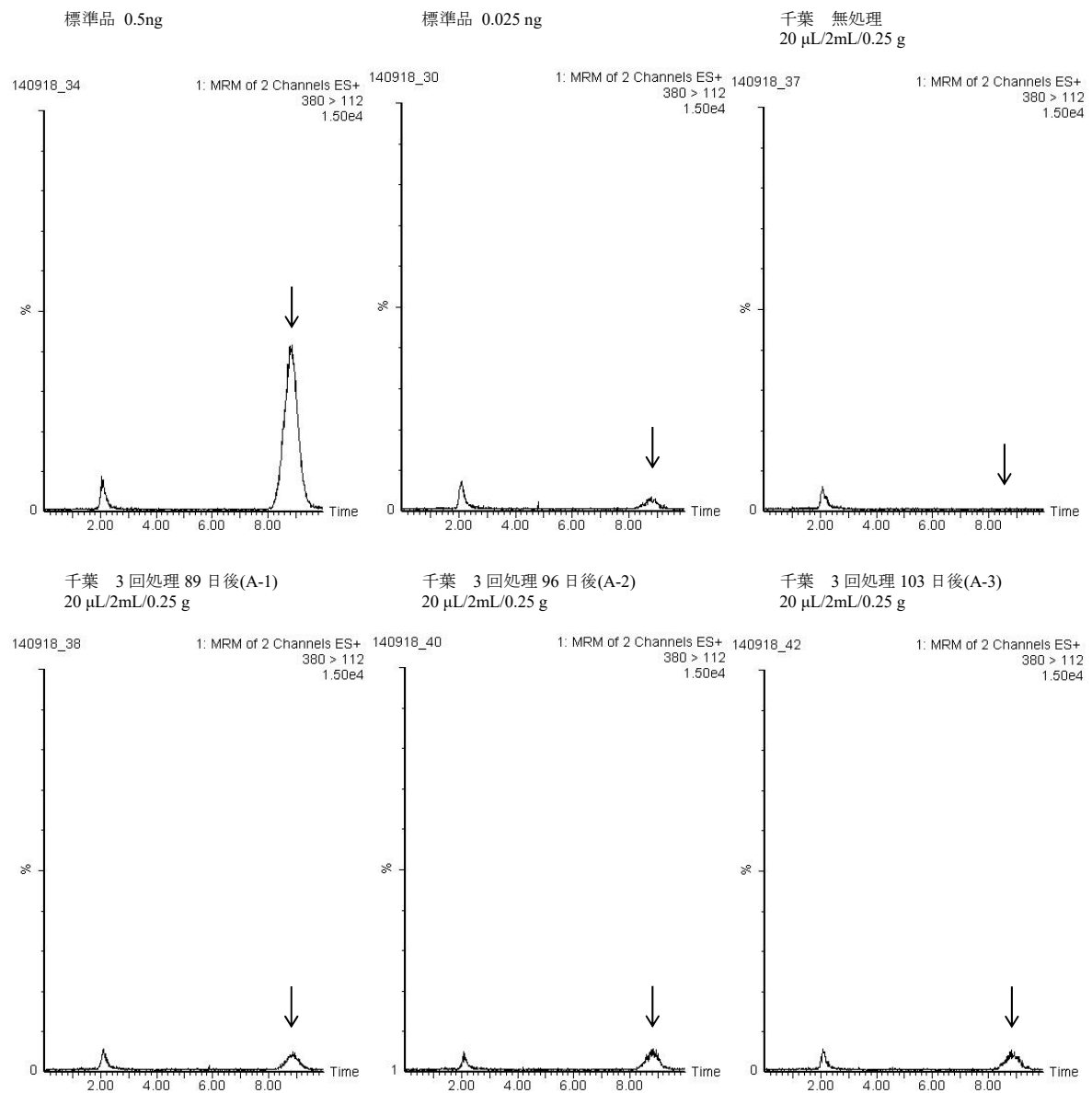


付図-2. クロマトグラムの代表例

付図-2-1. 果肉のクロマトグラム



付図-2-2. 果皮のクロマトグラム

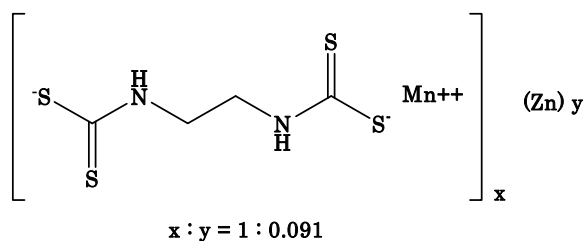


びわ作物残留試験・残留分析詳細① (H26_B区)

1. 分析対象物質

マンゼブ

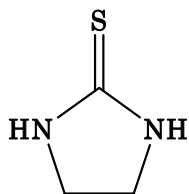
化学名： manganese ethylenebis(dithiocarbamate) (polymeric) complex with zinc salt
 分子式： $[C_4H_6MnN_2S_4]_xZn_y$
 分子量： 271.2 (based on Composition)
 構造式：



性状： 灰黄色粉末
 融点： 172°C以上で分解
 蒸気圧： $< 1.33 \times 10^{-2}$ mPa (20°C)
 溶解性： 水 6.2 ppm (pH7.5, 25°C),
 有機溶媒に不溶
 分配係数： $\log P_{ow} = 0.26$
 出典： The e-Pesticide Manual 15th Edition

エチレンチオ尿素 (ETU)

化学名： Ethylenethiourea
 分子式： $C_3H_6N_2S$
 分子量： 102.16
 構造式：



性状： 白色結晶性粉末
 融点： 201.0°C
 溶解性： 水に微溶,
 エタノール, DMFに可溶
 出典： 和光純薬情報

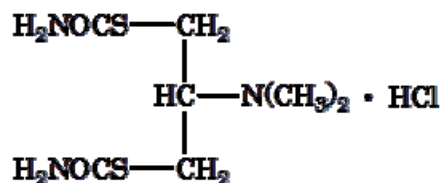
カルタップ

化学名： *S,S'*-(2-dimethylaminotrimethylene) bis(thiocarbamate) hydrochloride

分子式： $C_7H_{15}ClN_3O_2S_2$

分子量： 273.8

構造式：



性状： 白色結晶

融点： 179～181℃（分解）

溶解性： 水 約200 g/L (25℃),
メタノール, エタノールに僅溶,
アセトン, エチルエーテル, 酢酸エチル, クロロホルム, ベンゼン,
ヘキサンに不溶

安定性： 酸性条件下で安定
中性, アルカリ性溶液中で加水分解

出典： The e-Pesticide Manual 15th Edition

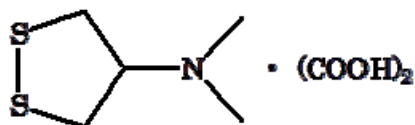
ネライストキシンしゅう酸塩

化学名： 4-*N,N*-dimethylamino-1,2-dithiolane Oxalate

分子式： $C_7H_{13}O_4NS_2$

分子量： 239.3

構造式：



性状： 黄色結晶性粉末

出典： 和光純薬情報

2. 標準品及び試薬

- マンゼブ標準品： 純度 91.0% (和光純薬工業製)
- 二硫化炭素標準品： 純度 100.0%, 作業環境測定用 (和光純薬工業製)
- エチレンチオウレア標準品： 純度 100.0% (和光純薬工業製)
- カルタップ塩酸塩標準品： 純度 98.0% (Dr. Ehrenstorfer 製)
- ネライストキシシンしゅう酸塩標準品： 純度 99.7% (和光純薬工業製)
- アセトニトリル, エタノール, ジクロロメタン, メタノール, ヘキサン
: 残留農薬試験用 (和光純薬工業製)
- アセトニトリル： LC/MS 用 (和光純薬工業製)
- アセトン： 特級 (和光純薬工業製)
- 水： PURELAB Flex System (Veolia Water Solutions & Technologies,
Saint Maurice, France) で精製した水
- 塩化第一すず： 精密分析用 (和光純薬工業製)
- 塩酸： 特級 (和光純薬工業製)
- 硫酸： 特級 (和光純薬工業製)
- 水酸化ナトリウム： 特級 (和光純薬工業製)
- L-システイン塩酸塩一水和物： 特級 (和光純薬工業製)
- フッ化カリウム： 特級 (和光純薬工業製)
- 塩化アンモニウム： 特級 (関東化学製)
- 酢酸アンモニウム： 特級 (和光純薬工業製)
- アンモニア水： 特級 (和光純薬工業製)
- 塩化ニッケル(II) 無水： 和光一級 (和光純薬工業製)
- ろ過補助剤： Celite 545 (和光純薬工業製)
- ガラス繊維ろ紙 (エチレンチオ尿素分析時)
: GFP φ60 mm (桐山製作所製)
- ガラス繊維ろ紙 (カルタップ分析時)
: GFP φ95 mm (桐山製作所製)
- 分解蒸留装置： 付図 4 に示す
- 多孔性ケイソウ土カラム (エチレンチオ尿素分析時)
: InertSep K-solute, 20 mL 容 (ジーエルサイエンス製)
- 多孔性ケイソウ土カラム (カルタップ分析時)
: InertSep K-solute, 50 mL 容 (ジーエルサイエンス製)
- C₁₈ ミニカラム： InertSep C₁₈, 1 g/6 mL (ジーエルサイエンス製)
- NH₂ ミニカラム： Sep-Pak NH₂ カートリッジ, プラス (Waters 製)

3. 装置及び機器

電子天秤：	XS2002S (メトラー・トレド製)
台秤：	FG-60KBM及びFV-60KA2 (エー・アンド・デイ製)
ミキサー：	パナソニック MX-X108 ロボクーブ BLIXER-5Plus (エフ・エム・アイ製)
pHメーター：	F-72 (堀場製作所製)

3.1. 二硫化炭素測定時

ガスクロマトグラフ：	6890A GC System, FPD-S (Agilent製)
データ処理装置：	ChemStation (Agilent 製)

3.2. エチレンチオ尿素測定時

液体クロマトグラフ・質量分析計 (LC-MS/MS)：	Acquity UPLC (Waters 製) Quattro premier XE (Waters 製)
データ処理装置：	MassLynx 4.1 (Waters 製)

3.3. ネライストキシン測定時

ガスクロマトグラフ：	7890A GC System, NPD (Agilent製)
データ処理装置：	ChemStation (Agilent 製)

4. 測定機器の操作条件

4.1. ガスクロマトグラフの操作条件 (二硫化炭素測定時)

検出器：	FPD, Sフィルタ
カラム：	Stabilwax (Restek製), 内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 µm
温度：	カラム 50°C, 注入口 250°C, 検出器 250°C
ガス流量：	キャリアー(He) 14 mL/min 水素 50 mL/min 空気 60 mL/min メイクアップガス(He) 46 mL/min
注入量：	2 µL
保持時間：	約0.9 min

4.2. 液体クロマトグラフ・質量分析計の操作条件（エチレンチオ尿素測定時）

4.2.1. 高速液体クロマトグラフ

カラム：	Hypercarb (Thermo Fisher Scientific K.K.製), 内径 2.1 mm, 長さ 150 mm, 粒径 5 μm
溶離液：	5 mmol/L 酢酸アンモニウム水溶液／アセトニトリル(v/v) 98:2 (1 min) – 6 min – 50:50 (1 min)
流速：	0.2 mL/min
カラム温度：	40°C
試料注入量：	5 μL
保持時間：	約 4.9 min

4.2.2. 質量分析計

イオン化法：	エレクトロスプレー イオン化法 (ESI) 正モード
コーンガス流量：	50 L/h (N ₂)
脱溶媒ガス流量：	800 L/h (N ₂)
脱溶媒ガス温度：	380°C
ソースブロック温度：	120°C
キャピラリー電圧：	3.25 kV
コーン電圧：	25 V
コリジョン電圧：	20 eV (コリジョンガス ; Ar)
イオン検出法：	MRM法
モニタリングイオン：	プリカーサーイオン m/z 102.6 プロダクトイオン m/z 43.8

4.3. ガスクロマトグラフの操作条件（ネライストキシシンしゅう酸塩測定時）

検出器：	NPD
カラム：	Rtx-wax (Restek製), 内径 0.53 mm, 長さ 30 m, 膜厚 1.0 μm
温度：	カラム 120°C(0.5 min) – 10°C/min – 185°C, 注入口 280°C, 検出器 300°C
ガス流量：	キャリアー(He) 14 mL/min 水素 3 mL/min 空気 60 mL/min
注入量：	4 μL
保持時間：	約4.7 min

5. 検量線の作成

5.1. 二硫化炭素

エタノールを約40 mL 入れた50 mLのメスフラスコに、二硫化炭素(密度1.263 g/mL, 20°C)を約1 mL加えて二硫化炭素の採取量を精秤した後、エタノールで定容して約25 g/Lの標準原液を調製した。この原液を250 mg/Lの標準溶液となるように100 mLのメスフラスコに量りとり、エタノールで定容した。さらに、この溶液をエタノールで希釈して0.0125, 0.025, 0.05, 0.125及び0.25 mg/Lの標準溶液を調製した。この溶液を第4.1.項に記載した条件のガスクロマトグラフに注入して、データ処理装置を用いて二硫化炭素のピーク面積を測定し、横軸に重量、縦軸にピーク面積の平方根をとって検量線を作成した。

5.2. エチレンチオ尿素

エチレンチオ尿素の標準品10.0 mgを50 mLのメスフラスコに精秤し、メタノールに溶解して200 mg/Lの標準原液を調製した。この原液をメタノールで希釈して10 mg/L標準溶液を調製し、さらに、メタノールで希釈して0.1 mg/L標準溶液を調製した。この溶液を水/アセトニトリル (95:5, v/v) 混液で希釈して0.0005, 0.001, 0.005, 0.0125及び0.025 mg/Lの標準溶液を調製した。この溶液を第4.2.項に記載した条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入して、データ処理装置を用いてエチレンチオ尿素のピーク面積を測定し、横軸に重量、縦軸にピーク面積をとって検量線を作成した。

5.3. ネライストキシンしゅう酸塩

ネライストキシンしゅう酸塩の標準品10.0 mgを50 mLのメスフラスコに精秤し、メタノールに溶解して200 mg/Lの標準原液を調製した。この原液をメタノールで希釈して8 mg/L標準溶液を調製した。さらに、この溶液をメタノールで希釈して0.004, 0.008, 0.04, 0.08及び0.16 mg/Lの標準溶液を調製した。この溶液を第4.3.項に記載した条件のガスクロマトグラフに注入して、データ処理装置を用いてネライストキシンしゅう酸塩のピーク面積を測定し、横軸に重量、縦軸にピーク面積をとって検量線を作成した。

6. 分析法

6.1. 分析操作

6.1.1. 試料の前処理

①無処理区試料 (C区)

受領した試料は全体の重量を量った後、アラニカルブ分析用試料及びカルタップ分析用試料として各1 kgを取り分け、残りをマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。さらに、果皮を除去した後、包丁で縦に切れ目を入れ、2つに分けて種子を除き、果肉、果皮及び種子の重量をそれぞれ量った。

マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料の果肉は、各々を2分割したものから1つを取り、有姿試料を2組作製した。その1組は5 mm角程度に細切し、マンゼブ分析用試料とし、分析に供した。残りの1組はミキサーで均一化し、エチレンチオ尿素分析試料とし、分析時

まで密封して冷凍保存（-20℃設定）した。果皮は、袋の中でよく混合した後、無作為に取り、有姿試料を2組作製した。その1組は細切し、マンゼブ分析用試料とし、分析に供した。残りの1組はミキサーで均一化し、エチレンチオ尿素分析用試料とし、分析時まで密封して冷凍保存した。

カルタップ分析用試料の果肉及び果皮は、ミキサーで均一化し、分析に供した。

なお、各試料は使用后、密封して冷凍保存した。また、それぞれ量った果肉重量、果皮重量及び種子重量を用いて果肉／果皮／種子重量比（%）を算出した。

②処理区試料：試料番号B-1及びB-2 [マンゼブ及びエチレンチオ尿素は各試料を取り合わせて分析。カルタップは各試料をそれぞれ分析]

受領したB-1及びB-2試料はそれぞれ全体の重量を量った後、各試料より果実を約1.5 kgずつ取り合わせ、マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とし、各試料の残りをカルタップ分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。以降の操作は①マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料、カルタップ分析用試料と同じ。

③処理区試料：試料番号B-3 [マンゼブ及びエチレンチオ尿素を分析]

受領した試料は全体の重量を量った後、全量または複数の箱（試験区毎）で受領した場合にはそれぞれより等量の果実を取り合わせた。試料は果梗を除去した。以降の操作は①のマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料と同じ。

④処理区試料：試料番号B-4 [マンゼブ、エチレンチオ尿素及びカルタップをそれぞれ分析]

受領した試料は全体の重量を量った後、果実を約1.5 kg取り、マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料とし、残りをカルタップ分析用試料とした。各分析用試料は重量を量った後、果梗を除去した。以降の操作は①のマンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料、カルタップ分析用試料と同じ。

6.1.2. マンゼブ

a). 抽出

第一吸収管に10%水酸化ナトリウム溶液30 mL、第二吸収管に硫酸20 mLを入れ、第三吸収管にエタノール10 mLを正確に入れて、ドライアイス-アセトンで冷却した。細切した試料50 gを1 L容丸底フラスコに量りとり、塩化第一すず10 g、水150 mL及びガラスビーズ少量を加えた。分解蒸留装置をセットし、穏やかに吸引しながら6 mol/L塩酸200 mLをフラスコに加えて加熱した。沸騰が始まってから45分後に加熱を止め、第三吸収管のエタノールを共栓付試験管に移して室温に戻した。

b). 定量

前項のエタノール溶液を必要に応じてエタノールで希釈し、第4.1.項に記載した条件のガスクロマトグラフに注入してピーク面積を求め、検量線より二硫化炭素の重量を求め、試料中の残留濃度を算出した。なお、マンゼブ濃度を求める際は、二硫化炭素濃度に換算係

数1.78を乗じて算出した。

換算係数 1.78 = マンゼブ分子量 271.2 / 二硫化炭素分子量(2分子) 152.2

6.1.3. エチレンチオ尿素

a). 抽出

a-1). 果肉

均一化した試料20 gを三角フラスコに量りとり，L-システイン塩酸塩2 g及びフッ化カリウム15 gを溶解した水80 mLを加え，さらに，メタノール20 mLを加えて30分間振とう抽出した。抽出物をガラス繊維ろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し，残渣を水／メタノール(80:20, v/v) 混液50 mLで洗い，同様にろ過した。ろ液を合わせ同混液で200 mLに定容し，その10 mL(試料1 g相当量)を分取し，40°C以下の水浴中で減圧濃縮後，水7 mLを加えた。

a-2). 果皮

均一化した試料10 gを三角フラスコに量りとり，L-システイン塩酸塩2 g及びフッ化カリウム15 gを溶解した水80 mLを加え，さらに，メタノール20 mLを加えて30分間振とう抽出した。抽出物をガラス繊維ろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し，残渣を水／メタノール(80:20, v/v) 混液50 mLで洗い，同様にろ過した。ろ液を合わせ同混液で200 mLに定容し，その20 mL(試料1 g相当量)を分取し，40°C以下の水浴中で減圧濃縮した。

b). 精製

b-1). 多孔性ケイソウ土カラムによる精製

濃縮液に1%塩化アンモニウム水溶液1 mLを加えた後，5 mol/L水酸化ナトリウム水溶液でpH8~9に調整し，カラムに負荷した。15分間放置後，ジクロロメタン100 mLで容器内を洗浄しカラムに流下し，溶出液を取った。

b-2). C₁₈ミニカラムによる精製

多孔性ケイソウ土カラムの溶出液に水5 mLを加えて減圧濃縮し，ジクロロメタンを留去した後，C₁₈ミニカラム(アセトニトリル及び水 各5 mLで前処理)に流下した。さらに，水／アセトニトリル(95:5, v/v) 混液3 mLを流下し，全溶出液を取り合わせた。

c). 定量

C₁₈ミニカラムの溶出液を水／アセトニトリル(95:5, v/v) 混液で適量に定容し，この溶液を第4.2.項に記載した条件の液体クロマトグラフ・質量分析計に注入してピーク面積を求め，検量線よりエチレンチオ尿素の重量を求め，試料中の残留濃度を算出した。

6.1.4. カルタップ

a). 抽出

a-1). 果肉

均一化した試料20 gを三角フラスコに量りとり，1%L-システイン塩酸塩含有0.1 mol/L塩

酸100 mLを加えて30分間振とう抽出した。抽出物をガラス繊維ろ紙を敷いた桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣を同混液50 mLで洗い、同様にろ過した。ろ液を合わせ同混液で200 mLに定容し、その40 mL（試料4 g相当量）を分取した。

a-2). 果皮

均一化した試料10 gを三角フラスコに量りとり、1%L-システイン塩酸塩含有0.1 mol/L塩酸100 mLを加えて30分間振とう抽出した。抽出物をろ過補助剤を敷いたガラス繊維ろ紙を用いて桐山漏斗で吸引ろ過し、残渣を同混液50 mLで洗い、同様にろ過した。ろ液を合わせ同混液で200 mLに定容し、その40 mL（試料2 g相当量）を分取した。

b). ネライストキシンの生成

分取した抽出液に2%塩化ニッケル2 mL及びアンモニア水5 mLを加えて、15分間振とうした。

c). 多孔性ケイソウ土カラム及びNH₂ミニカラムの連結カラムによる精製

反応液を溶出口にNH₂ミニカラムを連結した多孔性ケイソウ土カラムに負荷した。10分間放置後、ヘキサン150 mLで容器内を洗浄しカラムに流下し、溶出液を取った。溶出液は30°Cの水浴中で約0.5 mLまで減圧濃縮し、最後は室温で自然乾固した。

d). 定量

残留物をメタノールで適量に溶解し、この溶液を第4.3.項に記載した条件のガスクロマトグラフに注入してピーク面積を求め、検量線よりネライストキシンしゅう酸塩の重量を求め、換算係数1.14を乗じて、試料中のカルタップ残留濃度を算出した。

換算係数 1.14 = カルタップ分子量 273.8 / ネライストキシンしゅう酸塩分子量 239.3

6.2. 定量限界値 (LOQ) 及び検出限界値 (LOD)

6.2.1. マンゼブ^a

定量限界相当量 ^b (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	定量限界 ^c (ppm)
0.05	50	10	2	0.01

最小検出量 ^b (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	検出限界 ^c (ppm)
0.025	50	10	2	0.005

^a 果肉と果皮は同じ値。 ^b 二硫化炭素の重量。 ^c マンゼブとしての濃度。

6.2.2. エチレンチオ尿素^d

定量限界相当量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	定量限界 (ppm)
0.005	1	10	5	0.01

最小検出量 (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	検出限界 (ppm)
0.0025	1	10	5	0.005

^d 果肉と果皮は同じ値。

6.2.3. カルタップ

定量限界相当量 ^e (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	定量限界 ^f (ppm)
<u>果肉</u>				
0.032	4	4	4	0.01
<u>果皮</u>				
0.032	2	2	4	0.01

最小検出量 ^e (ng)	試料採取量 (g)	最終溶液 (mL)	注入量 (μ L)	検出限界 ^f (ppm)
<u>果肉</u>				
0.016	4	4	4	0.005
<u>果皮</u>				
0.016	2	2	4	0.005

^e ネライストキシンしゅう酸塩の重量。 ^f カルタップとしての濃度。

6.3. 回収率

分析法確認のため、マンゼブは検討用びわ試料（千葉県産）を用いて定量限界相当（0.01 ppm）及びその100倍（1 ppm）の添加濃度における回収試験を各5連分析で実施した。さらに、果皮では追加で処理区試料における検出濃度を超える濃度（2 ppm）で回収試験を実施し、分析法の確認をした。エチレンチオ尿素、カルタップ及びネライストキシシゅう酸塩は長崎の果肉及び果皮の無処理区試料を用いて、定量限界相当（0.01 ppmまたは0.008 ppm）及びその100倍（1 ppmまたは0.8 ppm）の添加濃度における回収試験を各5連分析で実施した。さらに、追加で各農薬について処理区試料における検出濃度を超える濃度で回収試験を実施し、分析法の確認をした。追加の回収試験では長崎の果肉及び果皮を用いた。なお、無処理区試料は2連分析し、果肉についてはいずれの試料も全て定量限界未満（<0.01 ppm）であった。果皮は長崎試料で二硫化炭素0.006 ppm（マンゼブとして0.01 ppm）検出した以外はいずれも定量限界未満であった。回収試験結果を表に示す。

6.3.1. 果肉の回収率

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>マンゼブ</u>						
検討用試料	1	88, 83,	87, 83	87,	86	2.8
検討用試料	0.01	115, 106,	111, 98	107,	107	5.9
<u>エチレンチオ尿素</u>						
長崎	1	9, 4,	8, 4	6,	6	38.0
長崎	0.01	40, 32,	40, 32	34,	36	11.4
<u>カルタップ</u>						
長崎	1	82, 79,	81, 78	79,	80	2.1
長崎	0.01	94, 89,	91, 88	90,	90	2.6
<u>ネライストキシシゅう酸塩</u>						
長崎	0.8	90, 87,	89, 85	88,	88	2.2
長崎	0.008	115, 110,	112, 108,	110,	111	2.4

6.3.2. 果皮の回収率

試料	添加濃度 (ppm)	回収率 (%)			平均回収率 (%)	RSDr (%)
<u>マンゼブ</u>						
高知	2	87, 78,	82, 76	79,	80	5.3
検討用試料	1	115, 96,	114, 96	96,	103	9.8
検討用試料	0.01	120, 112,	118, 97	117,	113	8.2
<u>エチレンチオ尿素</u>						
長崎	1	87, 81,	82, 77	81,	82	4.4
長崎	0.01	115, 90,	112, 90	92,	100	12.6
<u>カルタップ</u>						
長崎	2	95, 77,	80, 76	78,	81	9.7
長崎	1	84, 79,	81, 78	81,	81	2.8
長崎	0.01	105, 101,	102, 101	101,	102	1.7
<u>ネライストキシンしゅう酸塩</u>						
長崎	1.6	95, 83,	92, 74	90,	87	9.7
長崎	0.8	105, 94,	96, 92	95,	96	5.2
長崎	0.008	119, 117,	118, 116,	117,	117	1.0

7. 精度管理

「食品衛生検査施設等における検査等の業務の管理の実施について」（平成9年4月1日付け衛食第117号厚生省生活衛生局食品保健課長通知）に基づき、内部精度管理を行った。

管理基準：分析を行う都度、各1検体の無処理区試料及び0.1 ppm添加試料（クォリティーコントロール試料）を分析した。なお、ネライストキシシンしゅう酸塩は0.08 ppm添加試料で実施した。

クォリティーコントロール試料分析結果を表に示す。

7.1. クォリティーコントロール試料分析結果

7.1.1. 果肉

成分名	分析日	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区の 分析値(ppm)
<u>マンゼブ</u>	2014/5/14	長崎	75	<0.01
	2014/5/22	長崎	77	<0.01
	2014/5/23	高知	86	<0.01
	2014/5/27	高知	79*	<0.01
	2014/5/29	長崎	77*	<0.01
	2014/6/3	高知	85	<0.01
	2014/6/4	千葉	73	<0.01
	2014/6/5	千葉	86	<0.01
	2014/6/11	高知	86	<0.01
	2014/6/12	千葉	87	<0.01
2014/6/20	千葉	81	<0.01	
<u>エチレンチオ尿素</u>	2014/9/12	千葉	4	<0.01
	2014/11/28	高知	11	<0.01
<u>カルタップ</u>	2014/5/22	長崎	85	<0.01
	2014/5/23	高知	78	<0.01
	2014/5/27	高知	75	<0.01

	2014/6/4	千葉	77	<0.01
	2014/6/5	千葉	73	<0.01
	2014/6/11	高知	82	<0.01
	2014/6/20	千葉	83	<0.01
<hr/>				
<u>ネライストキシンしゅう酸塩</u>	2014/5/22	長崎	83	<0.01
	2014/5/23	高知	87	<0.01
	2014/5/27	高知	81	<0.01
	2014/6/4	千葉	82	<0.01
	2014/6/5	千葉	81	<0.01
	2014/6/11	高知	91	<0.01
	2014/6/20	千葉	96	<0.01

*無処理区での検出 (<0.01 ppm) を差し引いて算出

7.1.2. 果皮

成分名	分析日	使用した圃場	回収率 (%)	無処理区 の 分析値(ppm)
<u>マンゼブ</u>	2014/5/14	長崎	103*	<0.01
	2014/5/22	長崎	87*	<0.01
	2014/5/23	高知	89	<0.01
	2014/5/27	高知	77*	<0.01
	2014/5/29	長崎	73*	<0.01
	2014/6/3	高知	77	<0.01
	2014/6/4	千葉	78	<0.01
	2014/6/5	千葉	75	<0.01
	2014/6/11	高知	80	<0.01

	2014/6/12	千葉	74	<0.01
	2014/6/20	千葉	79	<0.01
<hr/>				
<u>エチレンチオ尿素</u>	2014/6/11	高知	76	<0.01
	2014/6/12	千葉	85	<0.01
	2014/6/23	長崎	71	<0.01
	2014/6/25	高知	80	<0.01
	2014/6/27	高知	75	<0.01
<hr/>				
<u>カルタップ</u>	2014/5/22	長崎	71	<0.01
	2014/5/23	高知	81	<0.01
	2014/5/27	高知	71	<0.01
	2014/6/4	千葉	78	<0.01
	2014/6/5	千葉	80	<0.01
	2014/6/11	高知	84	<0.01
	2014/6/20	千葉	91	<0.01
<hr/>				
<u>ネライストキシシンしゅう酸塩</u>	2014/5/22	長崎	92	<0.01
	2014/5/23	高知	91	<0.01
	2014/5/27	高知	90	<0.01
	2014/6/4	千葉	86	<0.01
	2014/6/5	千葉	94	<0.01
	2014/6/11	高知	84	<0.01
	2014/6/20	千葉	85	<0.01

*無処理区での検出 (<0.01 ppm) を差し引いて算出

8. 保存安定性試験

均一化した各無処理区試料にエチレンチオ尿素を添加し、 -20°C に凍結保存した。一定期間保存した後、同様に分析して回収率を求め、保存中の安定性を評価した。保存安定性試験の結果を表に示す。なお、マンゼブ及びカルタップは試料到着後、直ちに分析したため、保存安定性試験は実施しない。

8.1. 果肉の保存安定性試験結果

8.1.1. エチレンチオ尿素

添加濃度 (ppm)	圃場名	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
1	千葉	177 (2014/6/4-2014/11/28)	2, 1	2
1	高知	177 (2014/6/4-2014/11/28)	2, 1	2
1	長崎	191 (2014/5/21-2014/11/28)	1, 1	1

8.2. 果皮の保存安定性試験結果

8.2.1. エチレンチオ尿素

添加濃度 (ppm)	圃場名	保存期間 (日)	回収率 (%)	平均回収率 (%)
1	千葉	69 (2014/6/4-2014/8/12)	10, 5	8
1	高知	69 (2014/6/4-2014/8/12)	4, 3	4
1	長崎	84 (2014/5/20-2014/8/12)	7, 7	7

9. 試料重量等

9.1. 総受領試料

試料	試料番号 ^a	平均重量 (g/個)	総平均重量 (g/個)	総重量 (kg)	総重量の平均 (kg)
千葉	C	67.2	68.6	6.25	3.69
	B-1	64.6		3.68	
	B-2	69.7		2.58	
	B-3 , B(I)区	68.6		3.84	
	B-3 , B(II)区	70.2		2.88	
	B-4	71.2		2.92	
高知	C	25.8	30.6	6.06	2.89
	B-1	31.3		2.13	
	B-2	29.9		2.09	
	B-3	32.2		2.09	
	B-4	33.7		2.09	
	長崎	C		36.6	
B-1		42.7	2.09		
B-2		41.6	2.12		
B-3 , B(I)区		38.2	2.18		
B-3 , B(II)区		40.0	2.20		
B-4		32.5	2.50		
			3 ほ場の総平均重量	3 ほ場の総重量の平均	
			45.9 g/個	3.15 kg	

^a試料番号Cは無処理区試料。

試料番号B-3は千葉及び長崎はB(I)区, B(II)区を分けて受領。高知はまとめて受領。

9.2. マンゼブ及びエチレンチオ尿素分析用試料

試料	経過 日数 ^a	平均重量	総平均重量	総重量	総重量の平均	重量比(%)			果皮の厚さの平均 ^b
		(g/個)	(g/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	種子	(mm)
千葉	—	63.6	67.3	3.88	3.17	55	25	20	1.7 [1.2~ 2.7]
	132	61.8		3.03		57	24	19	1.5 [0.7~ 2.0]
	139	72.5		4.06		60	23	17	1.4 [0.4~ 2.1]
	147	71.3		1.71		59	21	20	1.2 [0.4~ 2.3]
						平均 58:23:19			平均 1.5
高知	—	24.0	29.5	4.00	2.65	53	30	17	1.7 [0.9~ 2.4]
	117	29.3		2.99		55	29	16	1.2 [0.4~ 1.9]
	124	32.2		2.09		58	25	17	1.6 [0.6~ 2.5]
	132	32.6		1.50		61	24	15	1.4 [0.5~ 2.3]
						平均 57:27:16			平均 1.5
長崎	—	34.2	37.6	3.97	2.74	60	23	17	1.7 [0.9~ 2.8]
	124	41.7		2.96		62	23	15	1.4 [0.6~ 2.3]
	131	43.8		2.28		59	25	16	1.2 [0.5~ 2.0]
	138	30.5		1.74		55	27	18	1.4 [0.6~ 2.0]
						平均 59:25:16			平均 1.4
3ほ場の総平均重量				3ほ場の総重量の平均					
44.8 g/個				2.85 kg					

^aマンゼブ最終散布からの日数。

^b[]内は実測値の範囲

9.3. カルタップ分析用試料

試料	経過 日数 ^a	平均重量	総平均重量	総重量	総重量の平均	重量比(%)			果皮の厚さの平均 ^b
		(g/個)	(g/個)	(kg)	(kg)	果肉	果皮	種子	(mm)
千葉	—	75.0	73.1	1.20	1.42	58	24	18	1.6 [0.8～ 2.4]
	60	70.6		2.19		60	21	19	1.4 [0.9～ 2.5]
	75	75.7		1.06		55	25	20	1.2 [0.3～ 2.4]
	90	71.2		1.21		60	21	19	1.4 [0.4～ 2.6]
						平均 58:23:19		平均 1.4	
高知	—	31.8	34.3	1.05	0.718	57	26	17	1.6 [0.9～ 2.5]
	60	34.3		0.618		62	24	14	1.2 [0.5～ 2.2]
	75	34.0		0.612		59	24	17	1.5 [0.8～ 2.0]
	90	37.1		0.593		59	26	15	1.7 [0.9～ 2.7]
						平均 59:25:16		平均 1.5	
長崎	—	41.2	41.8	1.03	0.766	60	24	16	1.5 [0.9～ 2.7]
	59	44.4		0.622		62	21	17	1.3 [0.5～ 2.0]
	74	43.3		0.650		60	23	17	1.5 [0.8～ 2.4]
	88	38.1		0.762		56	26	18	1.4 [0.4～ 2.0]
						平均 60:24:16		平均 1.4	
3ほ場の総平均重量				3ほ場の総重量の平均					
49.7 g/個				0.968 kg					

^aカルタップ最終散布からの日数。

^b[]内は実測値の範囲

10. 作物写真の一例

10.1. 千葉



千葉 無処理



千葉 収穫1 (試料番号B-1)



千葉 収穫1 (試料番号B-2)



千葉 収穫2 (試料番号B-3, B(I)区)



千葉 収穫2 (試料番号B-3, B(II)区)



千葉 収穫4 (試料番号B-4)

10.2. 高知



高知 無処理



高知 収穫1 (試料番号B-1)



高知 収穫1 (試料番号B-2)



高知 収穫2 (試料番号B-3)



高知 収穫3 (試料番号B-4)

10.3. 長崎



長崎 無処理



長崎 収穫1 (試料番号B-1)



長崎 収穫1 (試料番号B-2)



長崎 収穫2 (試料番号B-3, B (I)区)



長崎 収穫2 (試料番号B-3, B(II)区)

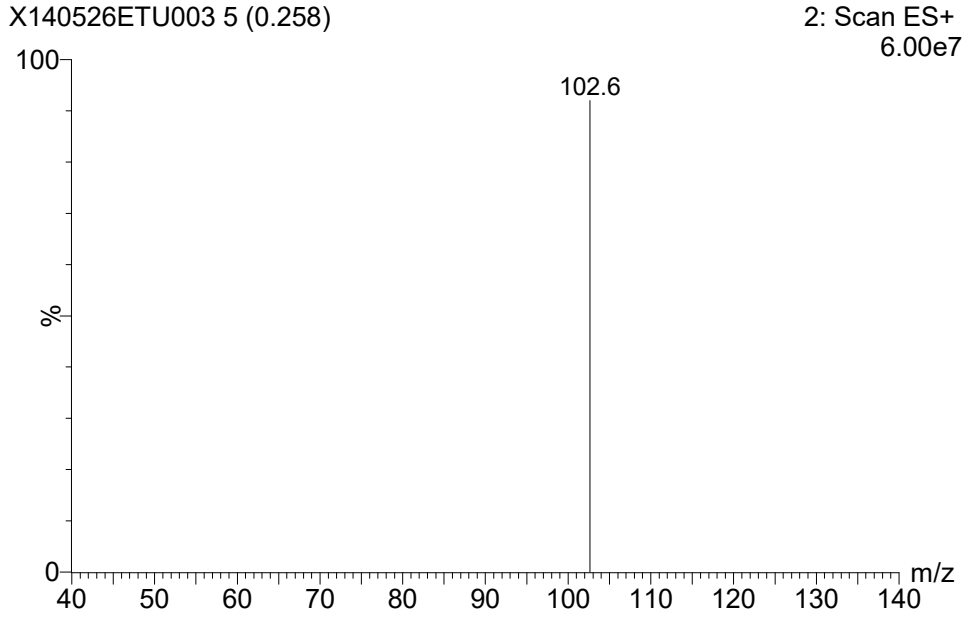


長崎 収穫4 (試料番号B-4)

付図-1. マススペクトル

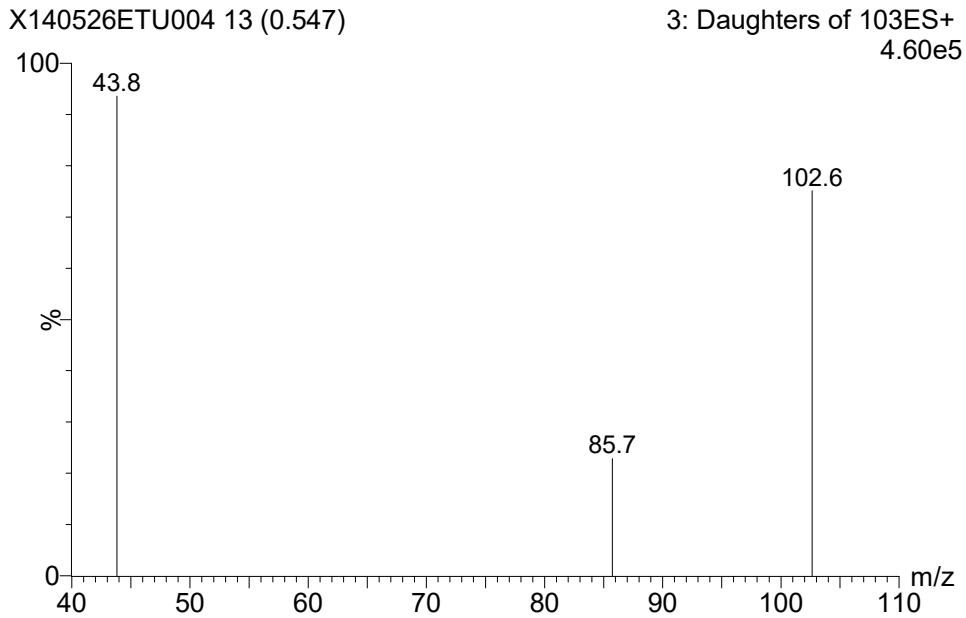
付図-1-1. エチレンチオ尿素のマススペクトル

エチレンチオ尿素のマススペクトル (一次イオン) の一例 (正モード)



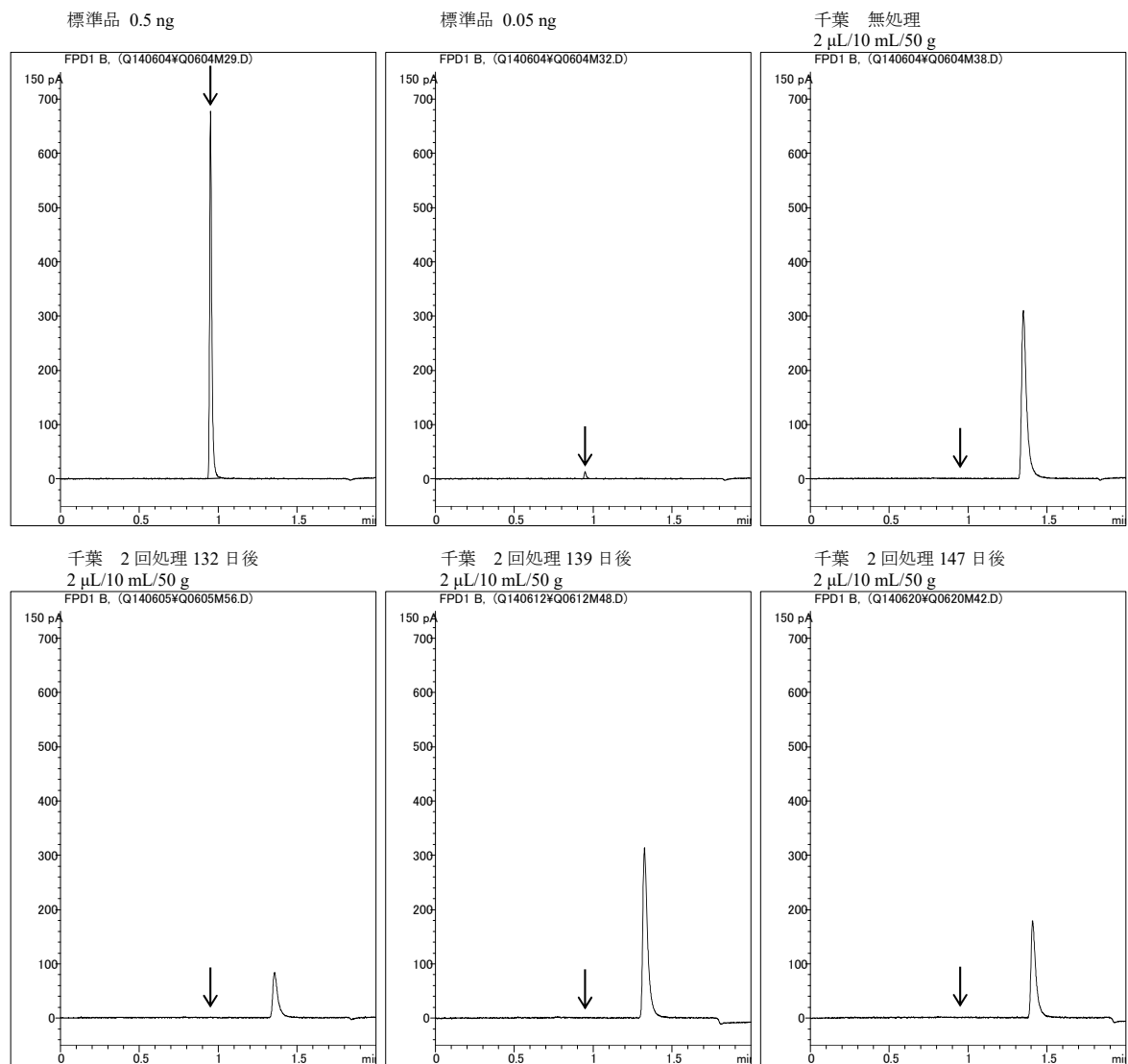
エチレンチオ尿素のプロダクトスキャンスペクトルの一例

(プリカーサーイオン ; m/z=102.6, 正モード)

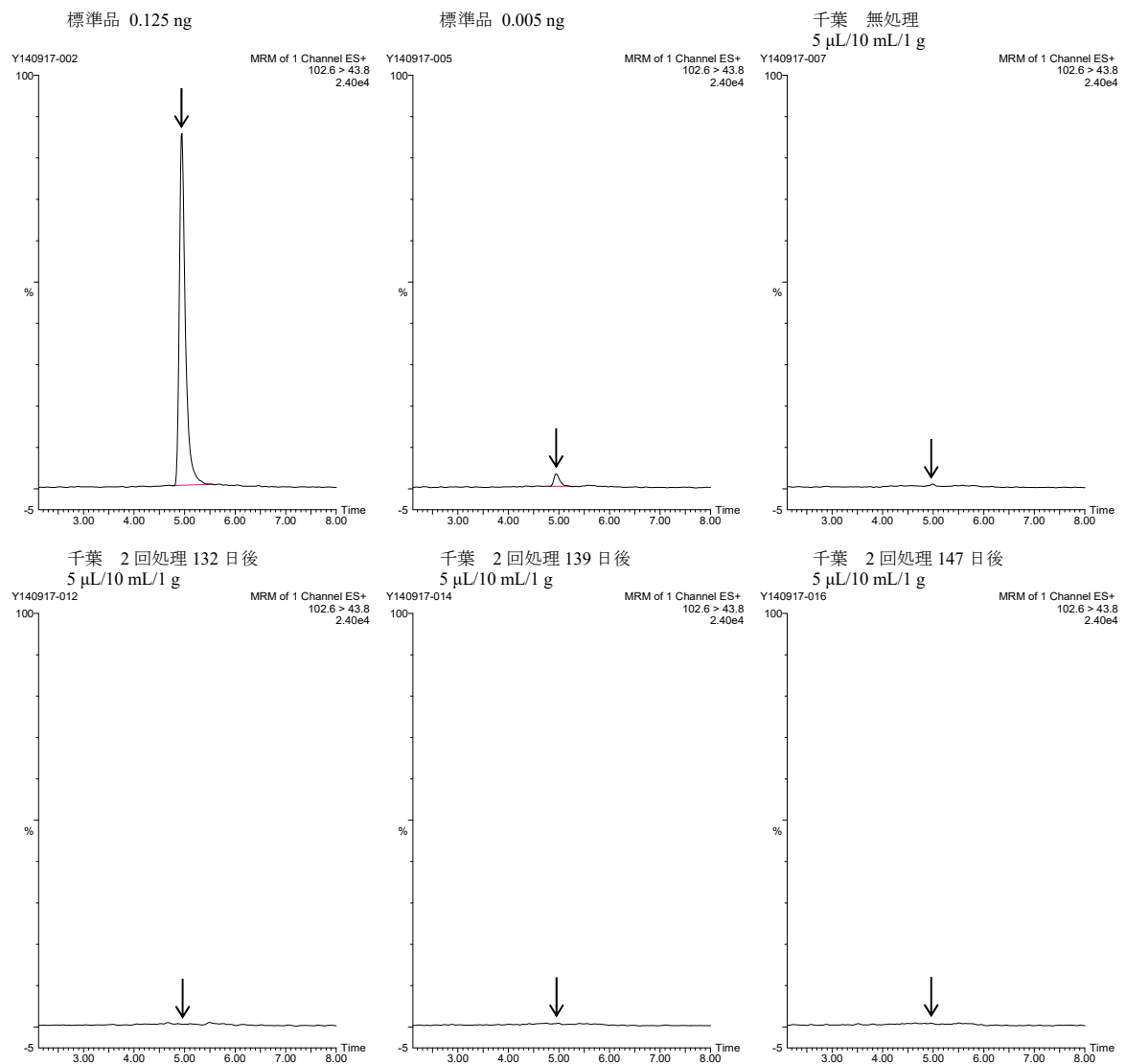


付図-2. 果肉のクロマトグラム (代表例)

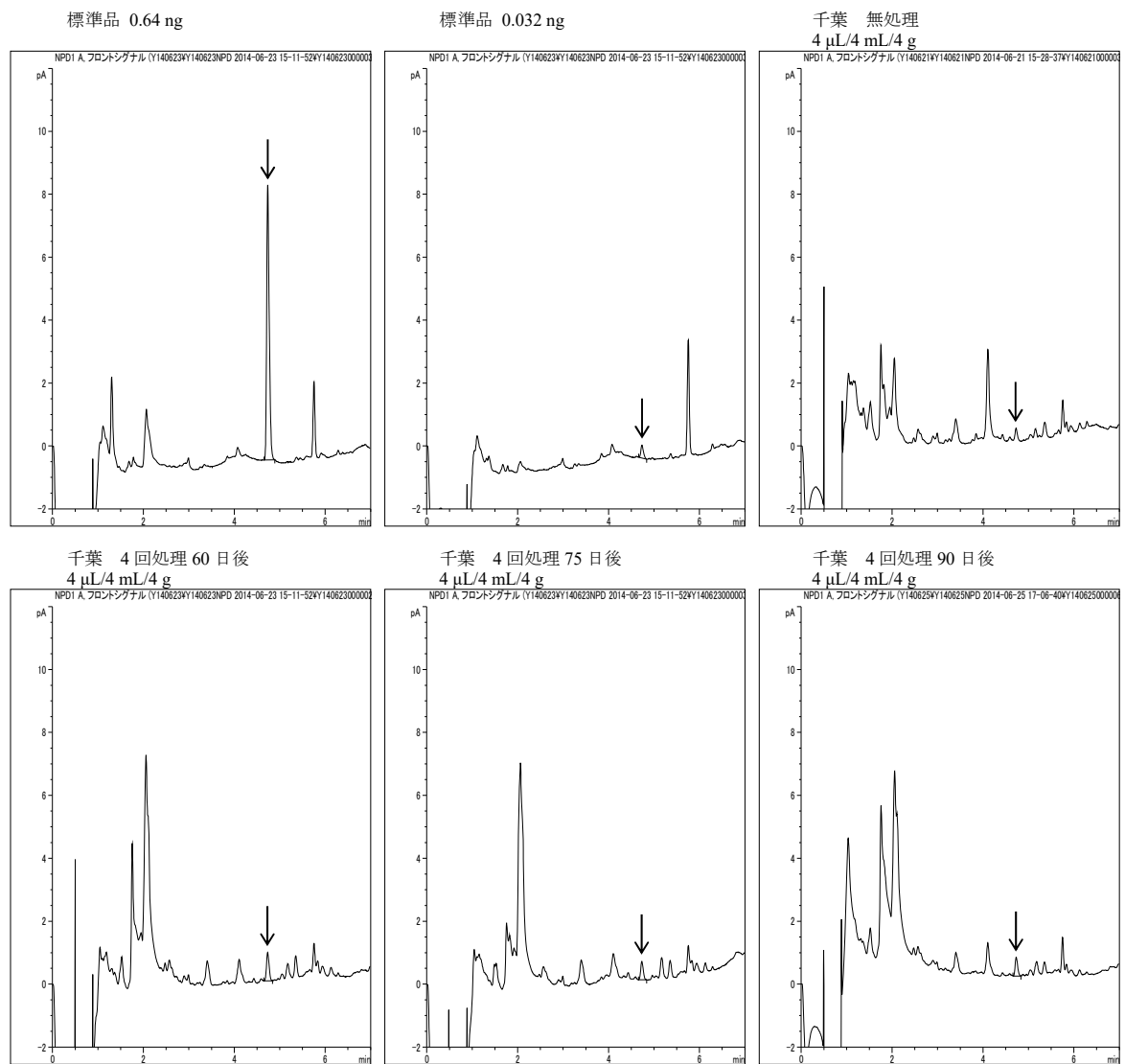
付図-2-1. 二硫化炭素のクロマトグラム



付図-2-2. エチレンチオ尿素のクロマトグラム

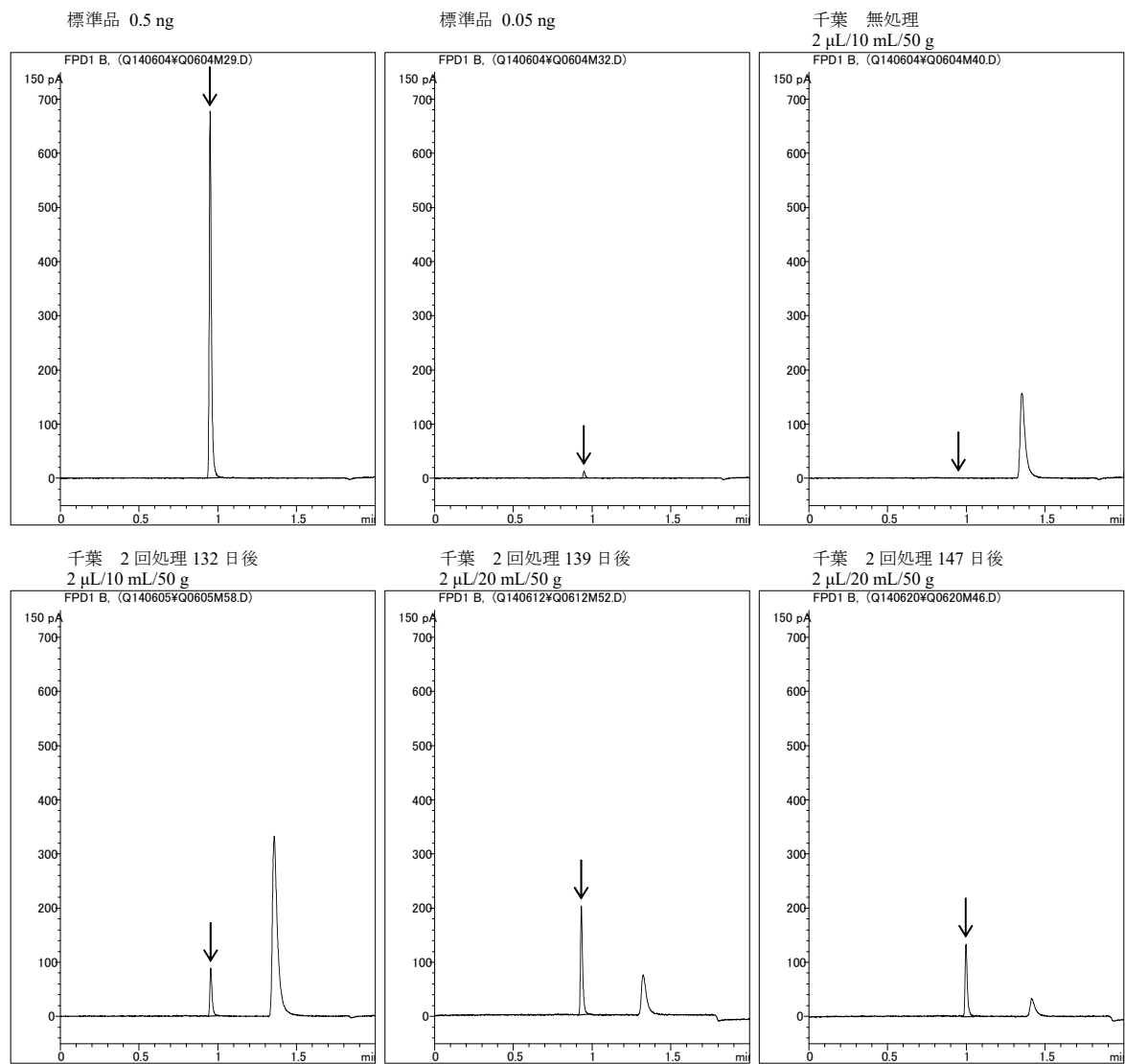


付図-2-3. ネライストキシシゅう酸塩のクロマトグラム

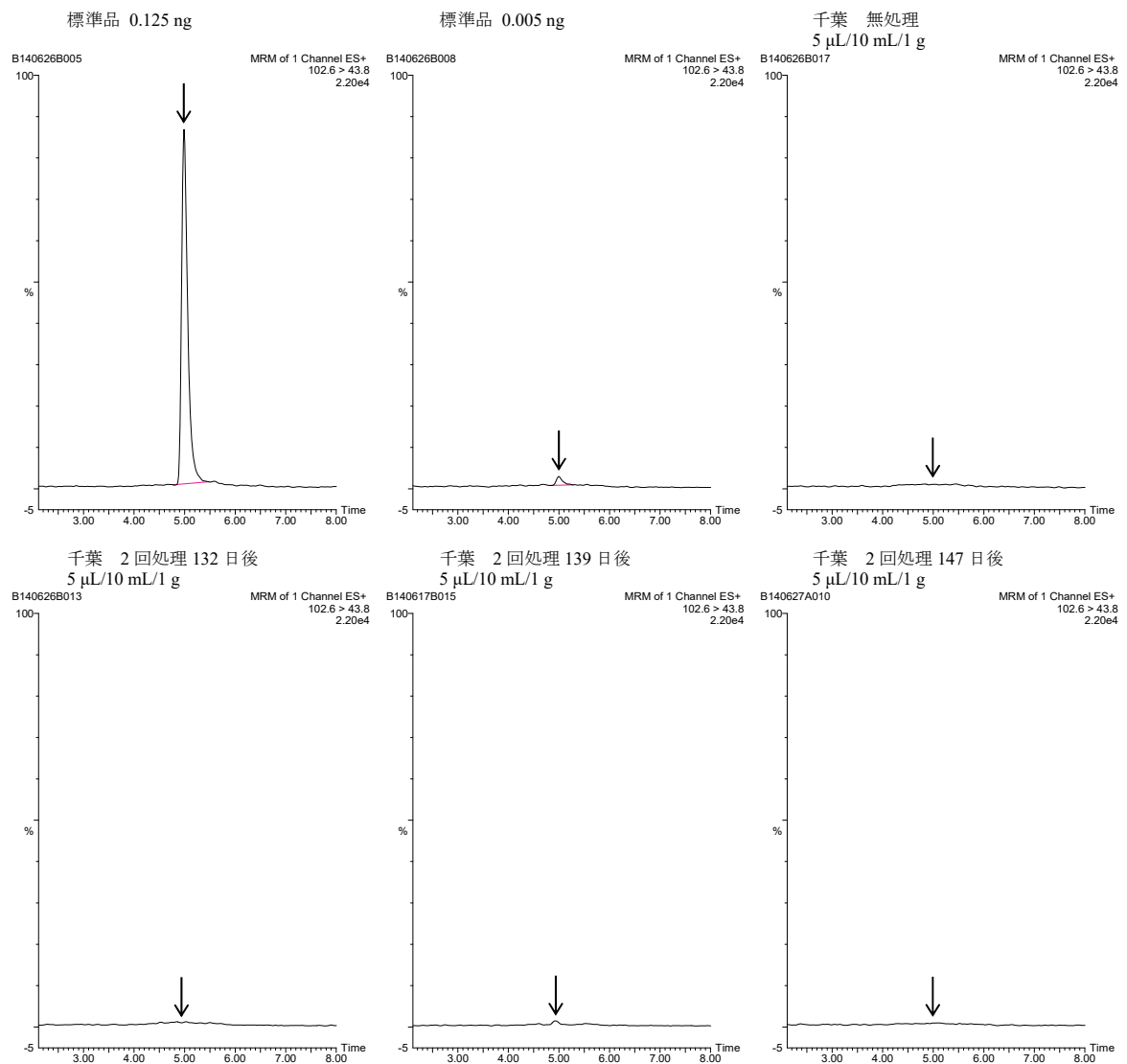


付図-3. 果皮のクロマトグラム (代表例)

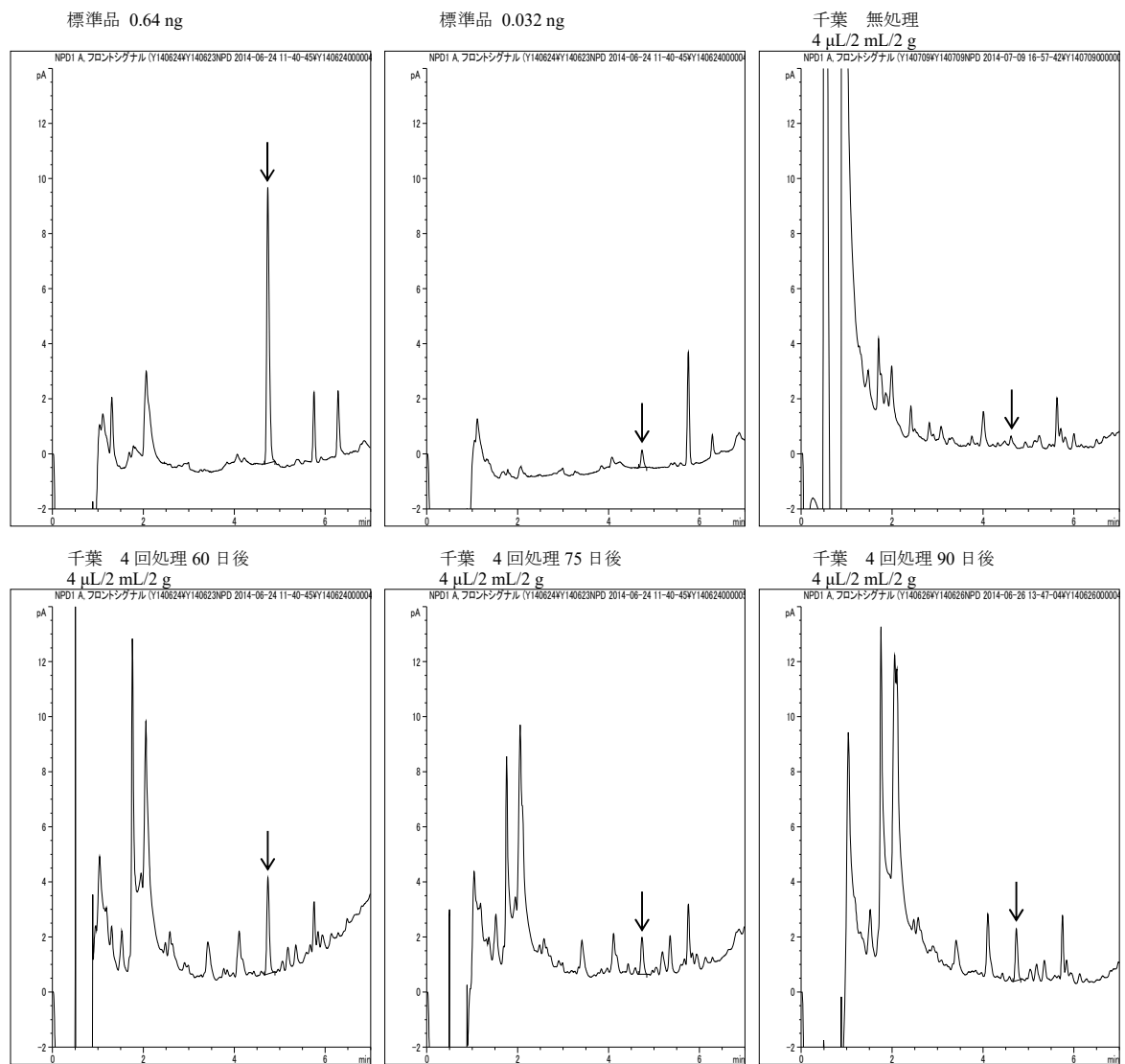
付図-3-1. 二硫化炭素のクロマトグラム



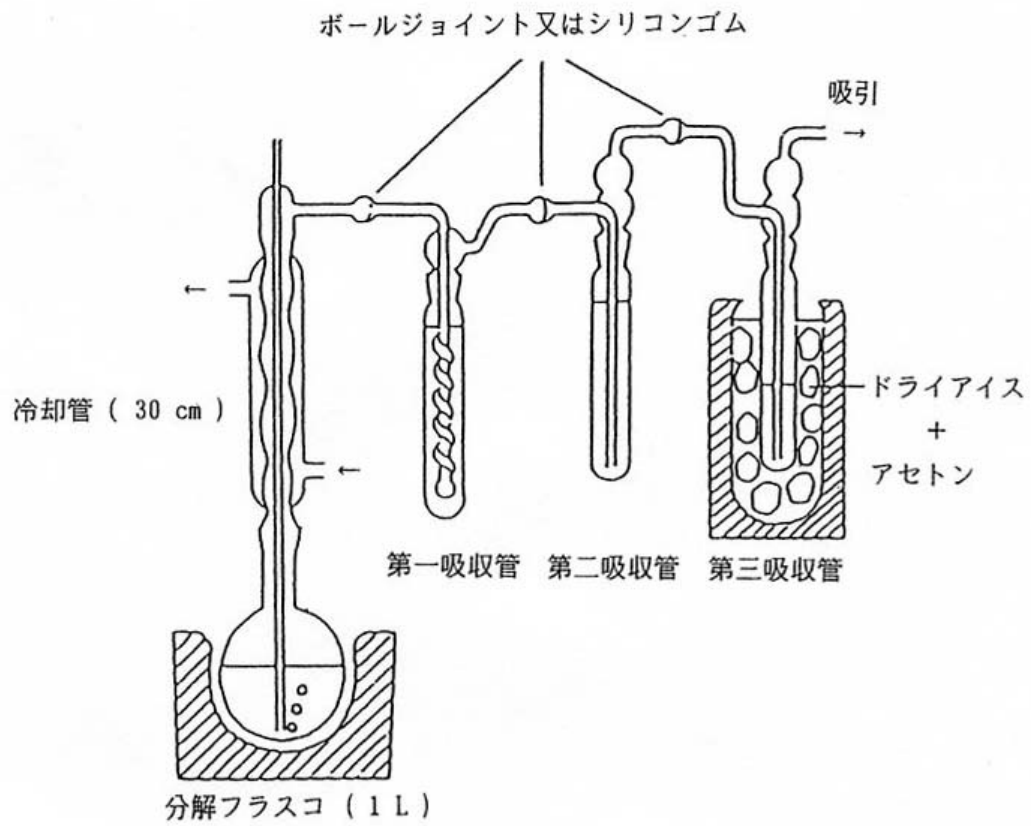
付図-3-2. エチレンチオ尿素のクロマトグラム



付図-3.3. ネライストキシシシゅう酸塩のクロマトグラム



付図-4. 分解蒸留装置



びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 A区

試験期間 平成26年 2月～ 6月

資料3

1. 被験物質

(1)一般名	アラニカルブ水和剤	カスガマイシン・銅水和剤
商品名	オリオン水和剤40	カスミノルドー
剤型	水和剤	水和剤
(2)有効成分名	アラニカルブ	カスガマイシン塩基性塩化銅
成分含有率	40%	5.7% 75.6%
(3)被験物質のLot.No.	2F93	16.10-HJ215

2. 農作物名 びわ 品種名: 田中 48 年生樹

3. 試験実施機関名 千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所 試験圃場所在地: 千葉県館山市山本1762

4. 試験責任者氏名 赤山 喜一郎

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

7. 栽培概要

露地 栽培

有袋 栽培

栽植密度 6m×6m、28本/10a、二段盃状形仕立て、樹高5.2m

施肥 追肥(礼肥) 平成25年7月5日 硫安 11.9kg/10a、重過石 4.4kg/10a、塩加 3.1kg/10a
 元肥 平成25年10月8日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 69kg/10a
 追肥 平成26年1月7日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 44kg/10a

その他管理 せん定:平成25年9月6日、摘房・摘らい:11月1日
 摘果・袋かけ:平成26年4月8日

8. 生育ステージ

開花期:平成25年11月19日～平成26年1月17日

開花盛期:平成25年12月12日

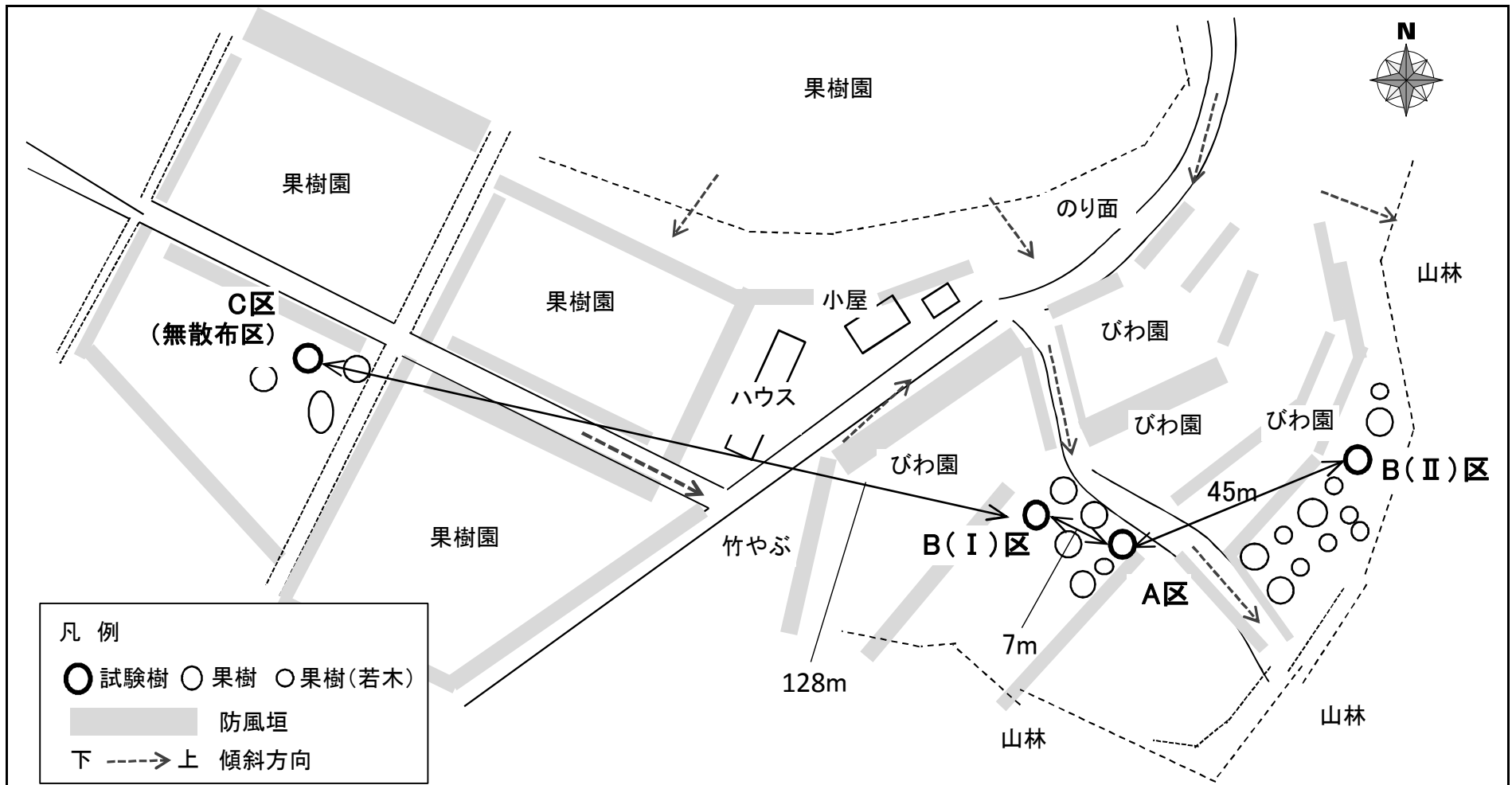
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 50m²、1樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		オリオン水和剤	カスミンホルトー			
処理月日			2014年2月21日			
処理量	濃度・散布量/10a		1000倍・600L/10a			
	農薬量/散布量/面積		30g/30L/50m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			茎葉散布			
処理時刻(開始時刻)			AM11:00～11:20			
処理時の天候			晴			
処理後の降雨			無			
処理月日			2014年2月28日			
処理量	濃度・散布量/10a		1000倍・600L/10a			
	農薬量/散布量/面積		30g/30L/50m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			茎葉散布			
処理時刻			AM10:40～11:00			
処理時の天候			晴			
処理後の降雨			無			
処理月日			2014年3月7日			
処理量	濃度・散布量/10a		1000倍・600L/10a			
	農薬量/散布量/面積		30g/30L/50m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			茎葉散布			
処理時刻			AM11:00～11:20			
処理時の天候			晴			
処理後の降雨			無			
処理月日		2014年4月29日				
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	30g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ		果実肥大期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM9:20～9:40				

処理時の天候	曇り					
処理後の降雨	有					
処理月日	2014年5月7日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	30g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ	果実肥大期					
処理方法	茎葉散布					
処理時刻	AM9:20～9:40					
処理時の天候	晴					
処理後の降雨	無					
処理月日	2014年5月14日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	30g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ	果実肥大期					
処理方法	茎葉散布					
処理時刻	AM9:30～9:50					
処理時の天候	晴／曇り					
処理後の降雨	無					
処理月日	2014年5月22日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	30g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ	果実肥大期					
処理方法	茎葉散布					
処理時刻	AM9:25～9:45					
処理時の天候	晴					
処理後の降雨	有					
処理月日	2014年5月28日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	30g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ	着色始期					
処理方法	茎葉散布					
処理時刻	AM9:15～9:35					
処理時の天候	曇り					

処理後の降雨	無				
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	<p>薬剤処理は動力噴霧機(丸山製作所製MS153EMK)を用いて行った。また、A、B-I、B-II区とも同一種の噴口(1頭口、3孔)を用いた。4月29日から5月28日までの5回の処理は、処理直前に試験区の果実袋を除去し、処理の約5~6時間後に果面に付着した薬液の乾燥を確認し、再び新たな果実袋で果実を被覆した。</p>				

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
A-1	2014年6月4日	9:00 晴れ	区ごとに別個の作業者が採取、調製	残研 約1.7kg(22果) 北興 約1.7kg(22果)	2014年6月4日
A-2	2014年6月11日	9:00 曇り		残研 約1.6kg(21果) 北興 約1.6kg(21果)	2014年6月11日
A-3	2014年6月18日	8:30 雨		残研 約1.6kg(25果) 北興 約1.6kg(25果)	2014年6月18日

採取方法の詳細 処理区ごとに作業員1名を指定して収穫した。果実は処理区で樹全体から、袋を掛けたままの状態ですべて果梗ごと手でもぎ取り、処理区ごとに指定した収穫かごにまとめ、所内実験室に搬入した。

梱包方法の詳細 収穫作業を行った作業員が、そのまま調製、試料梱包まで行った。以下の方法で梱包作業を実施した。果実を袋から取り出したあと、傷や病害虫被害の少ない果実を選び、摘果鉋を用いて果梗を1cm程度残し調製した。果実ごとに緩衝資材でパッキングし送付用段ボール箱に詰め梱包、送付した。そのうち、6月18日収穫分(A-3)は雨中での収穫作業であり、果実袋は濡れていたが果実の濡れは無かったため、通常どおりの調製、梱包作業を行った。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所
北興化学工業株式会社 開発研究所 安全性研究部

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 日本郵便のチルドゆうパック 到着予定日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 **BI区**

試験期間 平成26年 1月～ 6月

1. 被験物質

(1)一般名	マンゼブ水和剤	カルタップ水溶剤
商品名	ジマンダイセン水和剤	パダンSG水溶剤
剤型	水和剤	水溶剤
(2)有効成分名	マンゼブ	カルタップ
成分含有率	80%	75%
(3)被験物質のLot.No.	16.10 S2F07	14.10 NJB531

2. 農作物名 びわ 品種名: 田中 48 年生樹

3. 試験実施機関名 千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所 試験圃場所在地: 千葉県館山市山本1762

4. 試験責任者氏名 赤山 喜一郎

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

7. 栽培概要

露地 栽培

有袋 栽培

栽植密度 6m×6m、28本/10a、二段盃状形仕立て、樹高5.2m

施肥 追肥(礼肥) 平成25年7月5日 硫安 11.9kg/10a、重過石 4.4kg/10a、塩加 3.1kg/10a

元肥 平成25年10月8日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 69kg/10a

追肥 平成26年1月7日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 44kg/10a

その他管理 せん定:平成25年9月6日、摘房・摘らい:11月1日

摘果・袋かけ:平成26年4月8日

8. 生育ステージ

開花期:平成25年11月17日～12月27日

開花盛期:平成25年12月14日

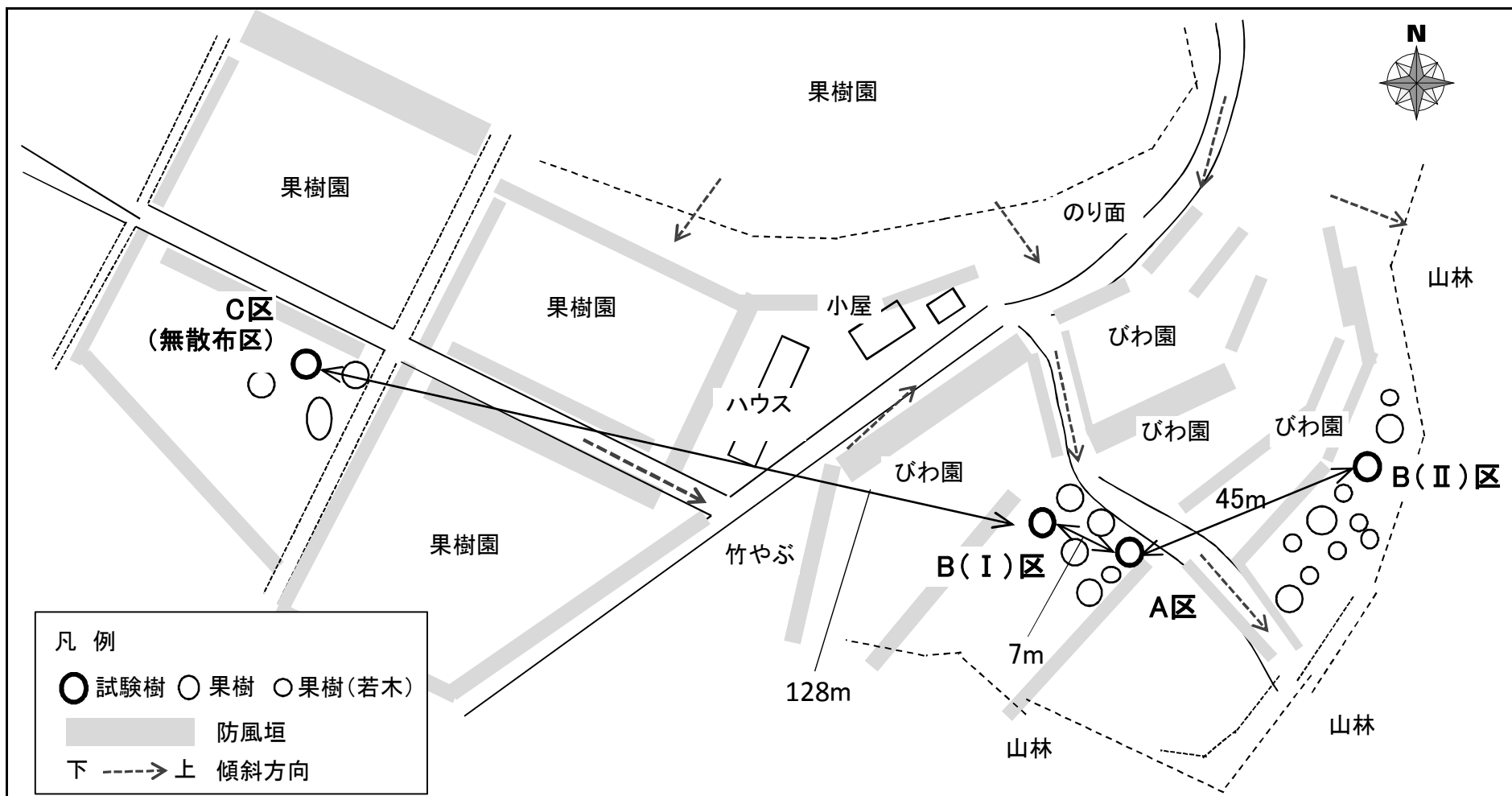
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 50㎡、1樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		ジマンダイセン水和剤	パ°ダンSG水溶剤			
処理月日		2014年1月16日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	50g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ		落弁期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻(開始時刻)		AM10:10~10:30				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		無				
処理月日		2014年1月23日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・600L/10a				
	農薬量/散布量/面積	50g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ		落弁期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM10:50~11:10				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		無				
処理月日			2014年3月14日			
処理量	濃度・散布量/10a		1500倍・548L/10a			
	農薬量/散布量/面積		20g/30L/50m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			茎葉散布			
処理時刻			PM1:20~1:40			
処理時の天候			曇り			
処理後の降雨			無			
処理月日			2014年3月21日			
処理量	濃度・散布量/10a		1500倍・548L/10a			
	農薬量/散布量/面積		20g/30L/50m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			茎葉散布			

処理時刻		AM10:20～10:40				
処理時の天候		晴／曇り				
処理後の降雨		無				
処理月日		2014年3月28日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・548L/10a				
	農薬量/散布量/面積	20g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ		幼果期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM11:00～11:20				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		無				
処理月日		2014年4月5日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・548L/10a				
	農薬量/散布量/面積	20g/30L/50m ²				
処理時の生育ステージ		幼果期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM8:20～8:40				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		有				
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	薬剤処理は動力噴霧機(三菱農機製MK415)を用いて行った。また、A、B-I、B-II区とも同一種の噴口(1頭口、3孔)を用いた。					

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
B-1	2014年6月4日	9:00 晴れ	区ごとに別個の作業者が採取、調製	約4.0kg(57果)	2014年6月4日
B-3-1	2014年6月11日	9:00 曇り	区ごとに別個の作業者が採取、調製	約4.0kg(56果)	2014年6月11日

採取方法の詳細 処理区ごとに作業員1名を指定して収穫した。果実は処理区で樹全体から、袋を掛けたままの状態ですべて果実ごと手でもぎ取り、処理区ごとに指定した収穫かごにまとめ、所内実験室に搬入した。

梱包方法の詳細 収穫作業を行った作業員が、そのまま調製、試料梱包まで行った。各収穫日とも、以下の方法で梱包作業を実施した。果実を袋から取り出したあと、傷や病害虫被害の少ない果実を選び、摘果鋏を用いて果実を1cm程度残し調製した。果実ごとに緩衝資材でパッキングし送付用段ボール箱に詰め梱包、送付した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 日本郵便のチルドゆうパック 到着予定日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 B II 区

試験期間 平成26年 1月～ 6月

1. 被験物質

(1)一般名	マンゼブ水和剤	カルタップ水溶剤
商品名	ジマンダイセン水和剤	パダンSG水溶剤
剤型	水和剤	水溶剤
(2)有効成分名	マンゼブ	カルタップ
成分含有率	80%	75%
(3)被験物質のLot.No.	16.10 S2F07	14.10 NJB531

2. 農作物名 びわ 品種名: 田中 48 年生樹

3. 試験実施機関名 千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所 試験圃場所在地: 千葉県館山市山本1762

4. 試験責任者氏名 赤山 喜一郎

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

7. 栽培概要

露地 栽培

有袋 栽培

栽植密度 6m×6m、28本/10a、二段盃状形仕立て、樹高5.2m

施肥 追肥(礼肥) 平成25年7月5日 硫安 11.9kg/10a、重過石 4.4kg/10a、塩加 3.1kg/10a
元肥 平成25年10月8日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 69kg/10a
追肥 平成26年1月7日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 44kg/10a

その他管理 せん定:平成25年9月6日、摘房・摘らい:11月1日
摘果・袋かけ:平成26年4月8日

8. 生育ステージ

開花期:平成25年11月25日～平成26年1月13日

開花盛期:平成25年12月15日

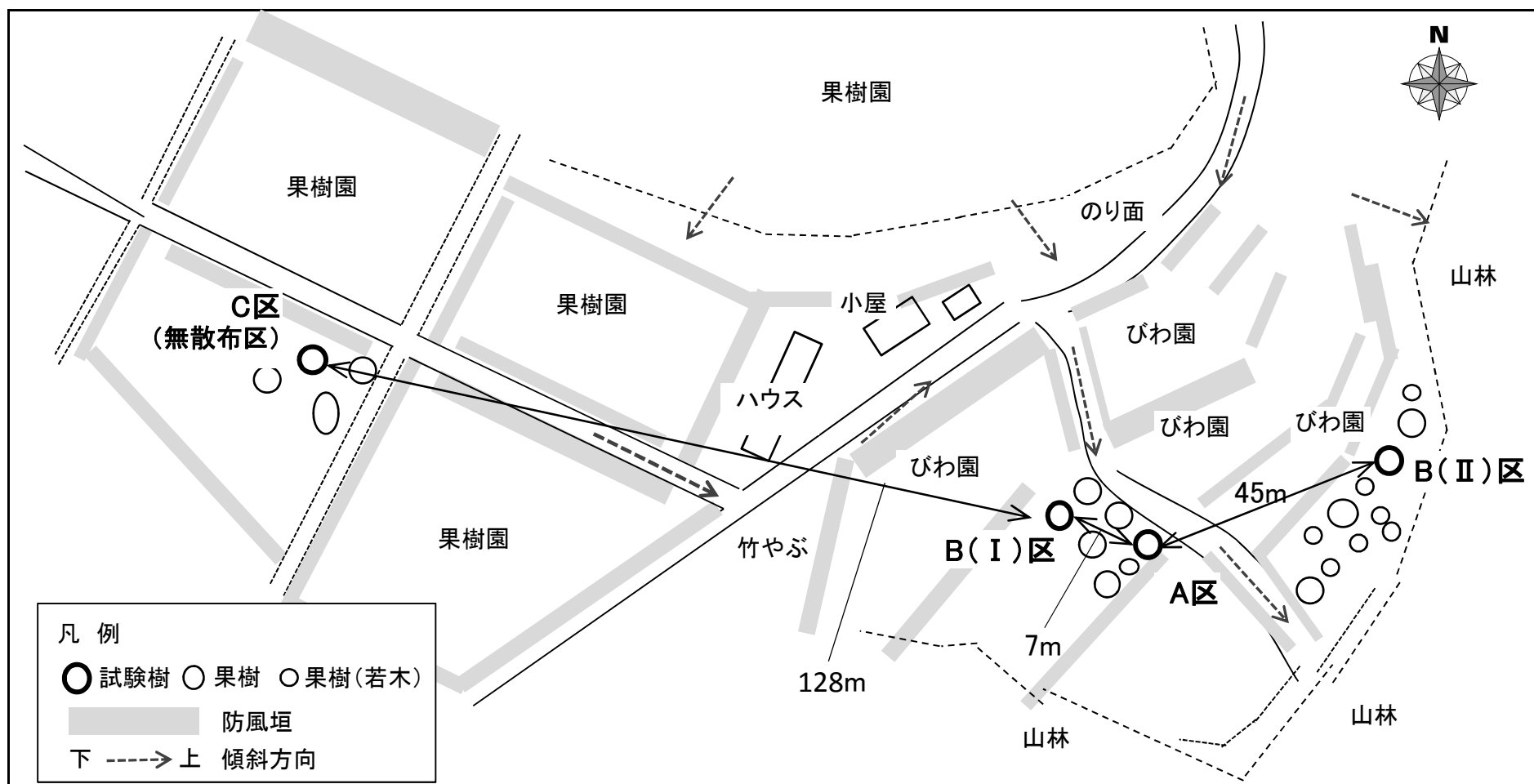
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 46㎡、1樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		ジマンダイセン水和剤	パダン水溶剤			
処理月日		2014年1月16日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・652L/10a				
	農薬量/散布量/面積	50g/30L/46m ²				
処理時の生育ステージ		落弁期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻(開始時刻)		AM9:50～10:10				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		無				
処理月日		2014年1月23日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・652L/10a				
	農薬量/散布量/面積	50g/30L/46m ²				
処理時の生育ステージ		落弁期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM10:30～10:50				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		無				
処理月日		2014年2月28日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・652L/10a				
	農薬量/散布量/面積	20g/30L/46m ²				
処理時の生育ステージ		幼果期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM11:10～11:30				
処理時の天候		晴				
処理後の降雨		無				
処理月日		2014年3月7日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・652L/10a				
	農薬量/散布量/面積	20g/30L/46m ²				
処理時の生育ステージ		幼果期				
処理方法		茎葉散布				
処理時刻		AM11:30～11:50				

処理時の天候		晴			
処理後の降雨		無			
処理月日		2014年3月14日			
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・652L/10a			
	農薬量/散布量/面積	20g/30L/46m ²			
処理時の生育ステージ		幼果期			
処理方法		茎葉散布			
処理時刻		PM1:50~2:10			
処理時の天候		曇り			
処理後の降雨		無			
処理月日		2014年3月21日			
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・652L/10a			
	農薬量/散布量/面積	20g/30L/46m ²			
処理時の生育ステージ		幼果期			
処理方法		茎葉散布			
処理時刻		AM10:50~11:10			
処理時の天候		晴／曇り			
処理後の降雨		無			
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	薬剤処理は動力噴霧機(三菱農機製MK415)を用いて行った。また、A、B-I、B-II区とも同一種の噴口(1頭口、3孔)を用いた。				

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
B-2	2014年6月4日	9:00 晴れ	区ごとに別個の作業者が採取、調製	約2.7kg(41果)	2014年6月4日
B-3-2	2014年6月11日	9:00 曇り		約2.9kg(41果)	2014年6月11日

B-4	2014年6月19日	9:00 晴れ		約2.9kg(41果)	2014年6月19日
-----	------------	---------	--	-------------	------------

採取方法の詳細 処理区ごとに作業員1名を指定して収穫した。果実は処理区で樹全体から、袋を掛けたままの状態ですべて果梗ごと手でもぎ取り、処理区ごとに指定した収穫かごにまとめ、所内実験室に搬入した。

梱包方法の詳細 収穫作業を行った作業員が、そのまま調製、試料梱包まで行った。各収穫日も、以下の方法で梱包作業を実施した。果実を袋から取り出したあと、傷や病害虫被害の少ない果実を選び、摘果鋏を用いて果梗を1cm程度残し調製した。果実ごとに緩衝資材でパッキングし送付用段ボール箱に詰め梱包、送付した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 日本郵便のチルドゆうパック 到着予定日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 無処理区

試験期間 平成26年 1月～ 6月

1. 被験物質

(1)一般名					
商品名					
剤型					
(2)有効成分名					
成分含有率					
(3)被験物質のLot.No.					

2. 農作物名 びわ 品種名: 田中 41 年生樹

3. 試験実施機関名 千葉県農林総合研究センター暖地園芸研究所 試験圃場所在地: 千葉県館山市山本1762

4. 試験責任者氏名 赤山 喜一郎

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2013年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

7. 栽培概要

露地 栽培

有袋 栽培

栽植密度 7.5m × 7.5m、18本/10a、二段盃状形仕立て、樹高4.1m

施肥 追肥(礼肥) 平成25年7月5日 硫安 11.9kg/10a、重過石 4.4kg/10a、塩加 3.1kg/10a
 元肥 平成25年10月8日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 69kg/10a
 追肥 平成26年1月7日 くみあい有機入り房州ビワペレット(8-6-3) 44kg/10a

その他管理 せん定:平成25年10月2日、摘房・摘らい:10月30日
 摘果・袋かけ:平成26年4月8日

8. 生育ステージ

開花期:平成25年11月17日～12月27日

開花盛期:平成25年12月14日

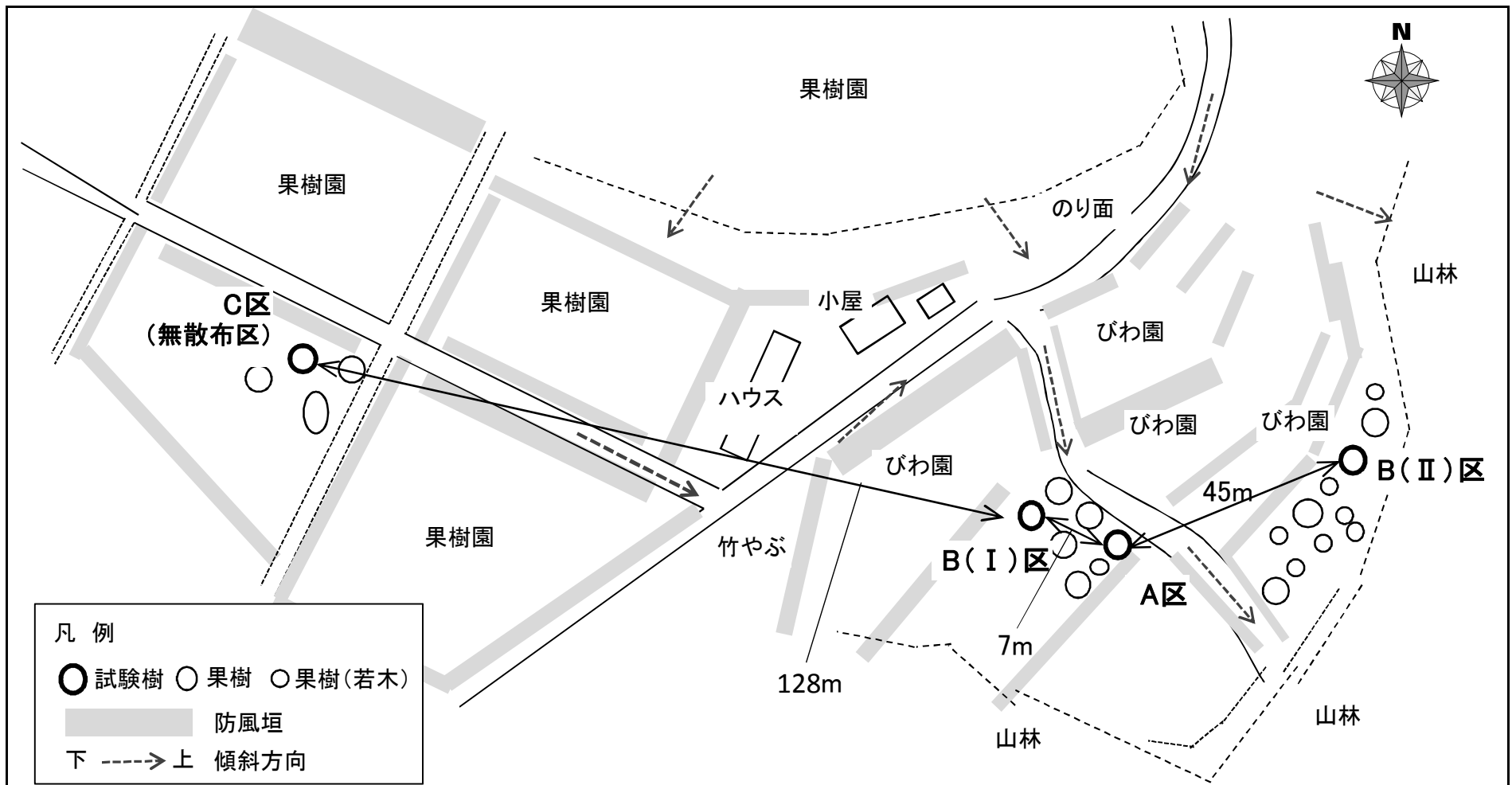
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
2014年10月7日	カッパーシン水和剤	1,000倍

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 44m²、1樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		無処理				
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻(開始時刻)						
処理時の天候						
処理後の降雨						
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻						
処理時の天候						
処理後の降雨						
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻						
処理時の天候						
処理後の降雨						
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻						

処理時の天候						
処理後の降雨						
備考(処理方法の詳細、 使用した散布機、ノズル)						

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
C	2014年6月3日	9:00 曇り	区ごとに別個の作業 者が採取、調製	残研 約6.6kg(89果) 北興 約1.9kg(27果)	2014年6月3日

採取方法の詳細

1処理区に作業員1名を指定して収穫した。果実は処理区で樹全体から、袋を掛けたままの状態ですべて果梗ごと手でもぎ取り、処理区ごとに指定した収穫かごにまとめ、所内実験室に搬入した。

梱包方法の詳細

収穫作業を行った作業員が、そのまま調製、試料梱包まで行った。以下の通常の方法で梱包作業を実施した。果実を袋から取り出したあと、傷や病害虫被害の少ない果実を選び、摘果鋏を用いて果梗を1cm程度残し調製した。果実ごとに緩衝資材でパッキングし送付用段ボール箱に詰め梱包、送付した。

試料送付先

一般財団法人 残留農薬研究所
北興化学工業株式会社 開発研究所 安全性研究部

試料輸送方法(冷蔵)

輸送会社 日本郵便のチルドゆうパック 到着予定日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 処理区A

試験期間 平成26年1月～6月

1. 被験物質

(1)一般名	アラニカルブ	カスガマイシンー塩酸塩
商品名	オリオン水和剤40	カスミンボルドー
剤型	水和剤	水和剤
(2)有効成分名	アラニカルブ	カスガマイシン
成分含有率	40.0%	5.7%
(3)被験物質のLot.No.	14.10 2F93	16.10-HJ215

2. 農作物名 びわ 品種名: 茂木

約20 年生樹

3. 試験実施機関名 一般社団法人日本植物防疫協会高知試験場

試験圃場所在地: 高知県南国市稲生

4. 試験責任者氏名 松村 栄一、奴田原 誠克

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

作物	使用日	農薬名	使用量等
びわ	別紙のとおり		

7. 栽培概要

露地／施設 露地栽培

有袋／無袋 有袋栽培(薬剤散布時には袋を取り外し、薬液乾燥後に再び袋かけをする。)
摘果・袋掛け:4月4日

栽植密度 樹間3.0m×3.0m(約110本/10a)

8. 生育ステージ

幼果期・果実肥大期・果実着色成熟期・収穫期

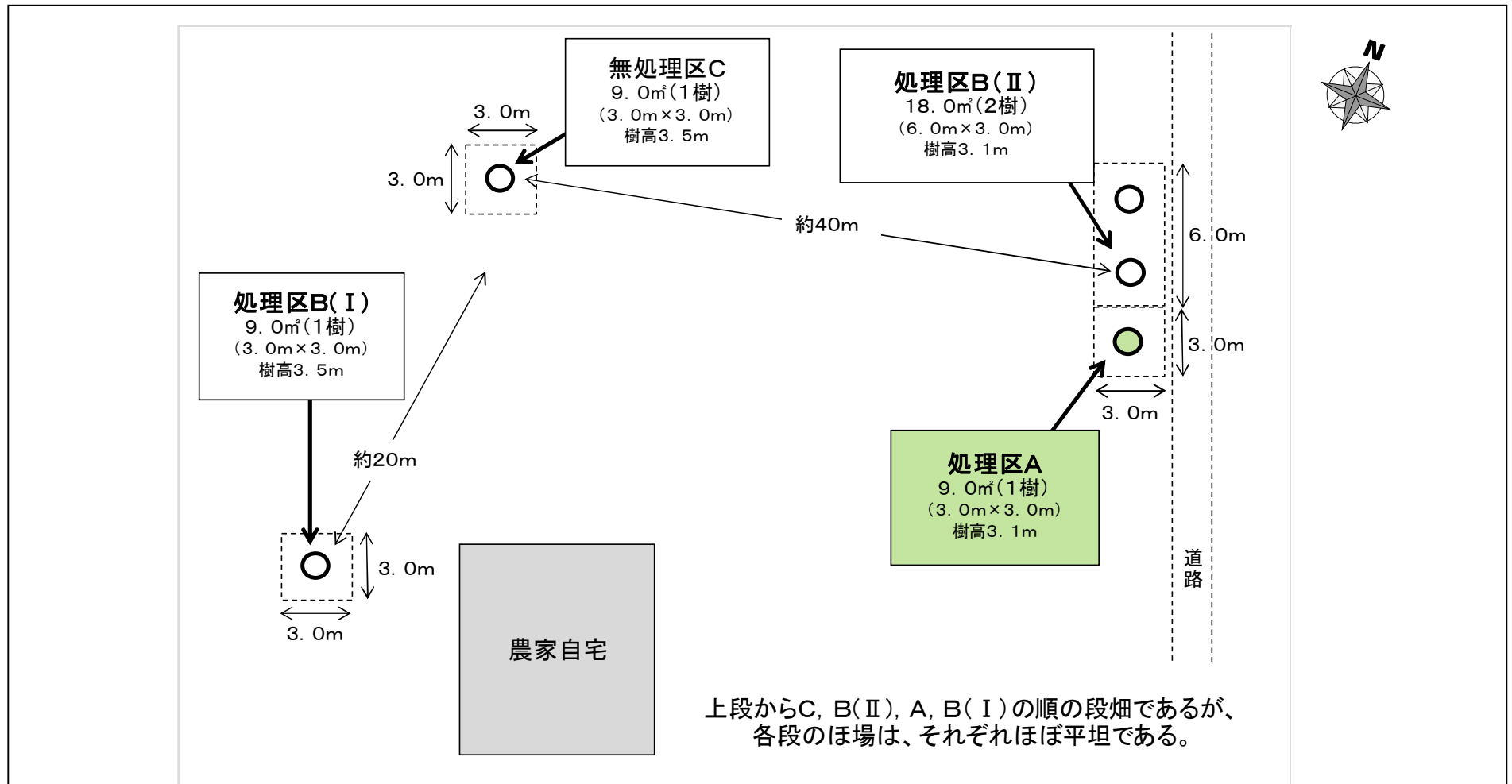
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
—	使用農薬なし	—

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 9.0m²(3.0m×3.0m×1)1樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		オリオン水和剤40	カスミンボルドー			
処理月日			2014年1月22日			
処理量	濃度・散布量/10a		1000倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積		3.6g/3.6L/9.0m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			バッテリー動噴による散布			
処理時刻(開始時刻)			11:15			
処理時の天候			晴れ、無風			
処理後の降雨			なし			
処理月日			2014年1月29日			
処理量	濃度・散布量/10a		1000倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積		3.6g/3.6L/9.0m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			バッテリー動噴による散布			
処理時刻			10:10			
処理時の天候			晴れ、無風			
処理後の降雨			なし			
処理月日			2014年2月5日			
処理量	濃度・散布量/10a		1000倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積		3.6g/3.6L/9.0m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			バッテリー動噴による散布			
処理時刻			10:30			
処理時の天候			晴れ、微風			
処理後の降雨			なし			
処理月日		2014年4月23日				
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	3.6g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		果実肥大期				

処理方法	バッテリー動噴による散布					
処理時刻	9:20					
処理時の天候	晴れ、微風					
処理後の降雨	なし					
処理月日	2014年4月30日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	3.6g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ	果実肥大期					
処理方法	バッテリー動噴による散布					
処理時刻	10:40					
処理時の天候	晴れ、無風					
処理後の降雨	なし					
処理月日	2014年5月7日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	3.6g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ	果実肥大期					
処理方法	バッテリー動噴による散布					
処理時刻	10:40					
処理時の天候	晴れ、無風					
処理後の降雨	なし					
処理月日	2014年5月14日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	3.6g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ	果実着色成熟期					
処理方法	バッテリー動噴による散布					
処理時刻	8:55					
処理時の天候	くもり、無風					
処理後の降雨	約7時間後に降雨あり					
処理月日	2014年5月21日					
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	3.6g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ	収穫期					

処理方法	バッテリー動噴による散布					
処理時刻	10:10					
処理時の天候	晴れ、微風					
処理後の降雨	なし					
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	<p>バッテリー式動力噴霧機(丸山製作所製 MSB151-A)にエコシャワーH10ノズルを装着し、所定の薬液をまききり散布した。その際、薬液の約80%量をメロノームを使用して試験区全体に均一散布した後、残量をほぼ均一になるように試験区全体にまききった。なお、展着剤は使用しなかった。</p>					

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
A-1	2014年5月28日	9:05~9:55、晴れ	試験区全体から採取バサミを用いて採取した。	残研:1.1kg(35個) 北興:1.1kg(35個)	2014年5月28日
A-2	2014年6月4日	6:55~7:50、雨		残研:1.1kg(33個) 北興:1.1kg(33個)	2014年6月4日
A-3	2014年6月11日	9:10~9:25、雨		残研:0.9kg(30個) 北興:0.9kg(30個)	2014年6月11日

採取方法の詳細 できるだけ大きさのそろった果実を、試験区全体から偏りがないように採取バサミを用いて採取した。採取した果実は果梗を5mm程度残して切り揃えた。

梱包方法の詳細 試験区毎に未使用の包装紙を敷いたダンボール箱に同じ向きに並べ、上から包装紙を被せて果実が動かないように詰め、試験区ラベル及び梱包シールを貼り付け梱包した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所化学部 飯島 和昭、 北興化学工業株式会社 開発研究所安全性研究部 北折 和彦

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 ヤマト運輸株式会社 到着予定日 試料送付翌日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 処理区B

試験期間 平成26年1月～6月

1. 被験物質

(1)一般名	マンゼブ	カルタップ
商品名	ジマンダイセン水和剤	パダンSG水溶剤
剤型	水和剤	水溶剤
(2)有効成分名	マンゼブ	カルタップ
成分含有率	80.0%	75.0%
(3)被験物質のLot.No.	16.10 S2F07	14.10 NJB531

2. 農作物名 びわ 品種名: 茂木

約20 年生樹

3. 試験実施機関名 一般社団法人日本植物防疫協会高知試験場

試験圃場所在地: 高知県南国市稲生

4. 試験責任者氏名 松村 栄一、奴田原 誠克

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

作物	使用日	農薬名	使用量等
びわ	別紙のとおり		

7. 栽培概要

露地／施設 露地栽培

有袋／無袋 有袋栽培(薬剤散布時には袋を取り外し、薬液乾燥後に再び袋かけをする。)
摘果・袋掛け:4月4日

栽植密度 樹間3.0m×3.0m(約110本/10a)

8. 生育ステージ

落弁期・春芽伸長期・収穫期

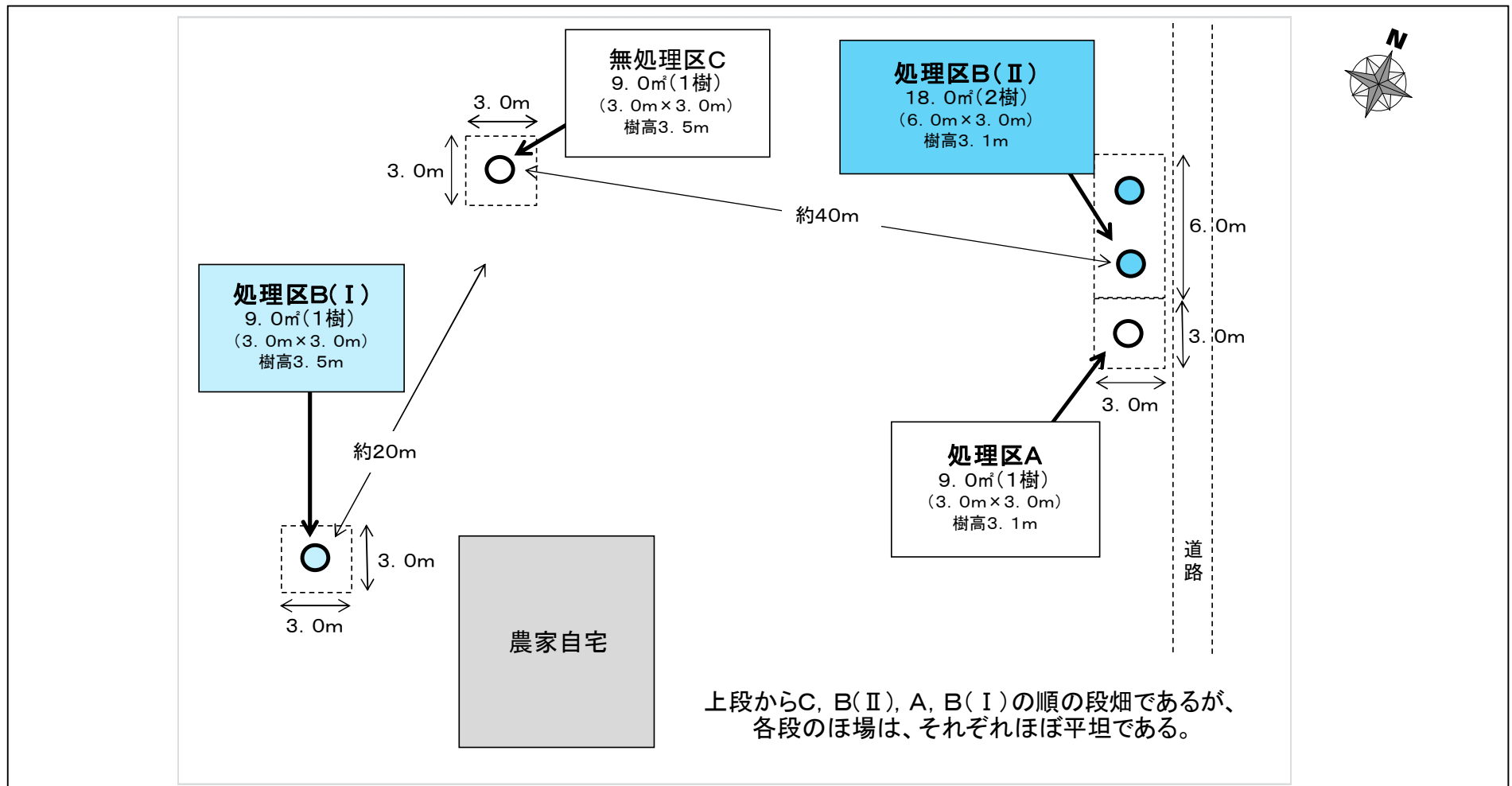
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
—	使用農薬なし	—

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 処理区B(I): 9.0㎡(3.0m×3.0m×1)1樹、 処理区B(II): 18.0㎡(3.0m×3.0m×2)2樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

1) 処理区B(I) 試料番号 B-1, B-3

農薬名		ジマンダイセン水和剤	パダンSG水溶剤			
処理月日		2014年1月22日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	6.0g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		落弁期				
処理方法		バッテリー動噴による散布				
処理時刻(開始時刻)		11:00				
処理時の天候		晴れ、無風				
処理後の降雨		なし				
処理月日		2014年1月29日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	6.0g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		落弁期				
処理方法		バッテリー動噴による散布				
処理時刻		9:55				
処理時の天候		晴れ、無風				
処理後の降雨		なし				
処理月日		2014年3月6日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	2.4g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		春芽伸長期				
処理方法		バッテリー動噴による散布				
処理時刻		10:10				
処理時の天候		くもり、微風				
処理後の降雨		なし				
処理月日		2014年3月12日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	2.4g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		春芽伸長期				

処理方法		バッテリー動噴による散布				
処理時刻		9:55				
処理時の天候		晴れ、無風				
処理後の降雨		約10時間後に降雨あり				
処理月日		2014年3月19日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	2.4g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		春芽伸長期				
処理方法		バッテリー動噴による散布				
処理時刻		11:45				
処理時の天候		くもり、微風				
処理後の降雨		約8時間後に降雨あり				
処理月日		2014年3月27日				
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	2.4g/3.6L/9.0m ²				
処理時の生育ステージ		春芽伸長期				
処理方法		バッテリー動噴による散布				
処理時刻		9:55				
処理時の天候		晴れ、無風				
処理後の降雨		なし				
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	<p>バッテリー式動力噴霧機(丸山製作所製 MSB151-A)にエコシャワーH10ノズルを装着し、所定の薬液をまききり散布した。その際、薬液の約80%量をメロノームを使用して試験区全体に均一散布した後、残量をほぼ均一になるように試験区全体にまききった。なお、展着剤は使用しなかった。</p>					

2) 処理区B(Ⅱ) 試料番号 B-2, B-3, B-4

農薬名	ジマンダイセン水和剤	パダンSG水溶剤				
処理月日	2014年1月22日					
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・400L/10a				
	農薬量/散布量/面積	12.0g/7.2L/18.0m ²				
処理時の生育ステージ	落弁期					
処理方法	バッテリー動噴による散布					
処理時刻(開始時刻)	11:05					

処理時の天候	晴れ、無風				
処理後の降雨	なし				
処理月日	2014年1月29日				
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積	12.0g/7.2L/18.0m ²			
処理時の生育ステージ	落弁期				
処理方法	バッテリー動噴による散布				
処理時刻	10:00				
処理時の天候	晴れ、無風				
処理後の降雨	なし				
処理月日		2014年2月20日			
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積	4.8g/7.2L/18.0m ²			
処理時の生育ステージ		春芽伸長初期			
処理方法		バッテリー動噴による散布			
処理時刻		10:15			
処理時の天候		晴れ、無風			
処理後の降雨		なし			
処理月日		2014年2月26日			
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積	4.8g/7.2L/18.0m ²			
処理時の生育ステージ		春芽伸長初期			
処理方法		バッテリー動噴による散布			
処理時刻		9:40			
処理時の天候		くもり、無風			
処理後の降雨		約13時間後に降雨あり			
処理月日		2014年3月6日			
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積	4.8g/7.2L/18.0m ²			
処理時の生育ステージ		春芽伸長期			
処理方法		バッテリー動噴による散布			
処理時刻		10:20			

処理時の天候		くもり、微風			
処理後の降雨		なし			
処理月日		2014年3月12日			
処理量	濃度・散布量/10a	1500倍・400L/10a			
	農薬量/散布量/面積	4.8g/7.2L/18.0m ²			
処理時の生育ステージ		春芽伸長期			
処理方法		バッテリー動噴による散布			
処理時刻		10:00			
処理時の天候		晴れ、無風			
処理後の降雨		約10時間後に降雨あり			
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	バッテリー式動力噴霧機(丸山製作所製 MSB151-A)にエコシャワーH10ノズルを装着し、所定の薬液をまききり散布した。その際、薬液の約80%量をメロノームを使用して試験区全体に均一散布した後、残量をほぼ均一になるように試験区全体にまききった。なお、展着剤は使用しなかった。				

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
B-1	2014年5月26日	8:15~8:55、雨	各試験区全体から採取バサミを用いて採取した。 但し、B-3については、B(I)、B(II)両区からそれぞれ半量ずつ採取した。	2.1kg(68個)	2014年5月26日
B-2	2014年5月26日	7:10~8:05、雨		2.1kg(70個)	2014年5月26日
B-3	2014年6月2日	9:15~10:05、くもり		2.1kg(65個)	2014年6月2日
B-4	2014年6月10日	9:05~9:20、くもり		2.1kg(63個)	2014年6月10日

採取方法の詳細

できるだけ大きさのそろった果実を、試験区全体から偏りがないように採取バサミを用いて採取した。採取した果実は果梗を5mm程度残して切り揃えた。

梱包方法の詳細

試験区毎に未使用の包装紙を敷いたダンボール箱に同じ向きに並べ、上から包装紙を被せて果実が動かないように詰め、試験区ラベル及び梱包シールを貼り付け梱包した。

試料送付先

一般財団法人 残留農薬研究所化学部 飯島 和昭

試料輸送方法(冷蔵)

輸送会社

ヤマト運輸株式会社

到着予定日

試料送付翌日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 無処理区C

試験期間 平成26年1月～5月

1. 被験物質

(1)一般名					
商品名					
剤型					
(2)有効成分名					
成分含有率					
(3)被験物質のLot.No.					

2. 農作物名 びわ 品種名: 茂木 約20 年生樹

3. 試験実施機関名 一般社団法人日本植物防疫協会高知試験場 試験圃場所在地: 高知県南国市稲生

4. 試験責任者氏名 松村 栄一、奴田原 誠克

5. 土性 埴壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

作物	使用日	農薬名	使用量等
	—	使用農薬なし	—

7. 栽培概要

露地／施設 露地栽培

有袋／無袋 有袋栽培
摘果・袋掛け: 4月4日

栽植密度 樹間3.0m×3.0m(約110本／10a)

8. 生育ステージ —

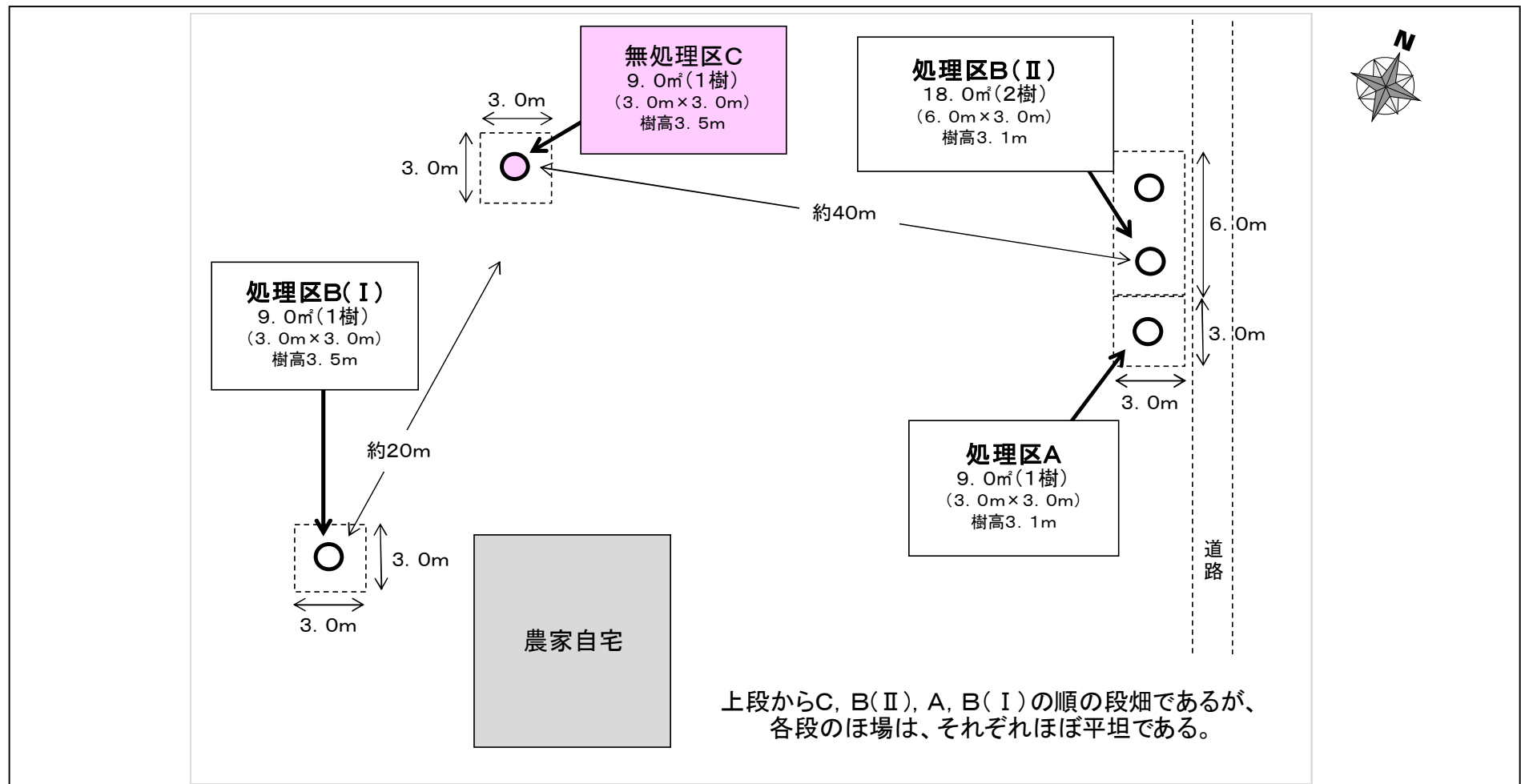
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等
—	使用農薬なし	—

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 C: 9.0㎡(3.0m×3.0m×1)1樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		無処理				
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻(開始時刻)						
処理時の天候						
処理後の降雨						
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻						
処理時の天候						
処理後の降雨						
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						
処理時刻						
処理時の天候						
処理後の降雨						
処理月日						
処理量	濃度・散布量/10a					
	農薬量/散布量/面積					
処理時の生育ステージ						
処理方法						

処理時刻						
処理時の天候						
処理後の降雨						
備考(処理方法の詳細、 使用した散布機、ノズル)						

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
C	2014年5月22日	9:10～ 9:40、晴れ	試験区全体から採取バサミを用いて採取した。	残研:6.5kg (236個) 北興:1.6kg (58個)	2014年5月22日

採取方法の詳細 できるだけ大きさのそろった果実を、試験区全体から偏りがないように採取バサミを用いて採取した。採取した果実は果梗を5mm程度残して切り揃えた。なお、この無処理区試料は処理区採取開始4日前に採取した。

梱包方法の詳細 試験区毎に未使用の包装紙を敷いたダンボール箱に同じ向きに並べ、上から包装紙を被せて果実が動かないように詰め、試験区ラベル及び梱包シールを貼り付け梱包した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所化学部 飯島 和昭、 北興化学工業株式会社 開発研究所安全性研究部 北折 和彦

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 ヤマト運輸株式会社 到着予定日 試料送付翌日

6. 過去1年間に使用した農薬

作物:びわ

〔処理区A〕

H25	4/23	マラソン乳剤2000倍 散布
	5/ 1	トップジンM水和剤800倍、マラソン乳剤2000倍 散布
	5/ 7	トップジンM水和剤800倍、マラソン乳剤2000倍、マブリック水和剤20 4000倍 散布
	5/14	トップジンM水和剤800倍、マラソン乳剤2000倍、マブリック水和剤20 4000倍 散布
	5/21	マラソン乳剤2000倍 散布

〔処理区B(I)〕

H25	4/23	ベンレート水和剤2000倍 散布
	5/ 1	ベルコート水和剤1000倍、ベンレート水和剤2000倍 散布
	5/ 7	ベルコート水和剤1000倍、ベンレート水和剤2000倍 散布
	5/14	ベルコート水和剤1000倍 散布

〔処理区B(II)〕

H25	5/ 1	ベンレート水和剤2000倍 散布
	5/ 7	ベルコート水和剤1000倍、ベンレート水和剤2000倍 散布
	5/14	ベルコート水和剤1000倍、ベンレート水和剤2000倍、スミレックス水和剤1000倍 散布
	5/21	ベルコート水和剤1000倍、ニッソラン水和剤2000倍、スミレックス水和剤1000倍 散布
	5/27	ニッソラン水和剤2000倍、スミレックス水和剤1000倍 散布

〔無処理区C〕

H25	4/16	マラソン乳剤2000倍 散布
	4/23	トップジンM水和剤800倍、マラソン乳剤2000倍 散布
	5/ 1	トップジンM水和剤800倍、マラソン乳剤2000倍、マブリック水和剤20 4000倍 散布
	5/ 7	トップジンM水和剤800倍、マラソン乳剤2000倍、マブリック水和剤20 4000倍 散布
	5/14	マラソン乳剤2000倍 散布

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 A区

試験期間 平成26年3月～6月

1. 被験物質

(1)一般名	オリオン水和剤	カスミンホールドー
商品名	オリオン水和剤40	カスミンホールドー
剤型	水和剤	水和剤
(2)有効成分名	アラニカルブ	カスカマイシンー塩酸塩
成分含有率	40%	5.7%
(3)被験物質のLot.No.		

2. 農作物名 びわ 品種名: 長崎早生 19 年生樹

3. 試験実施機関名 長崎県農林技術開発センター果樹研究部門 試験圃場所在地: 長崎県大村市鬼橋町

4. 試験責任者氏名 副島 康義

5. 土性 植壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

作物	使用日	農薬名 別紙参照	使用量等

7. 栽培概要

露地 施設 栽培

有袋 無袋 栽培

栽植密度 83本/10a

8. 生育ステージ

幼果期～収穫期

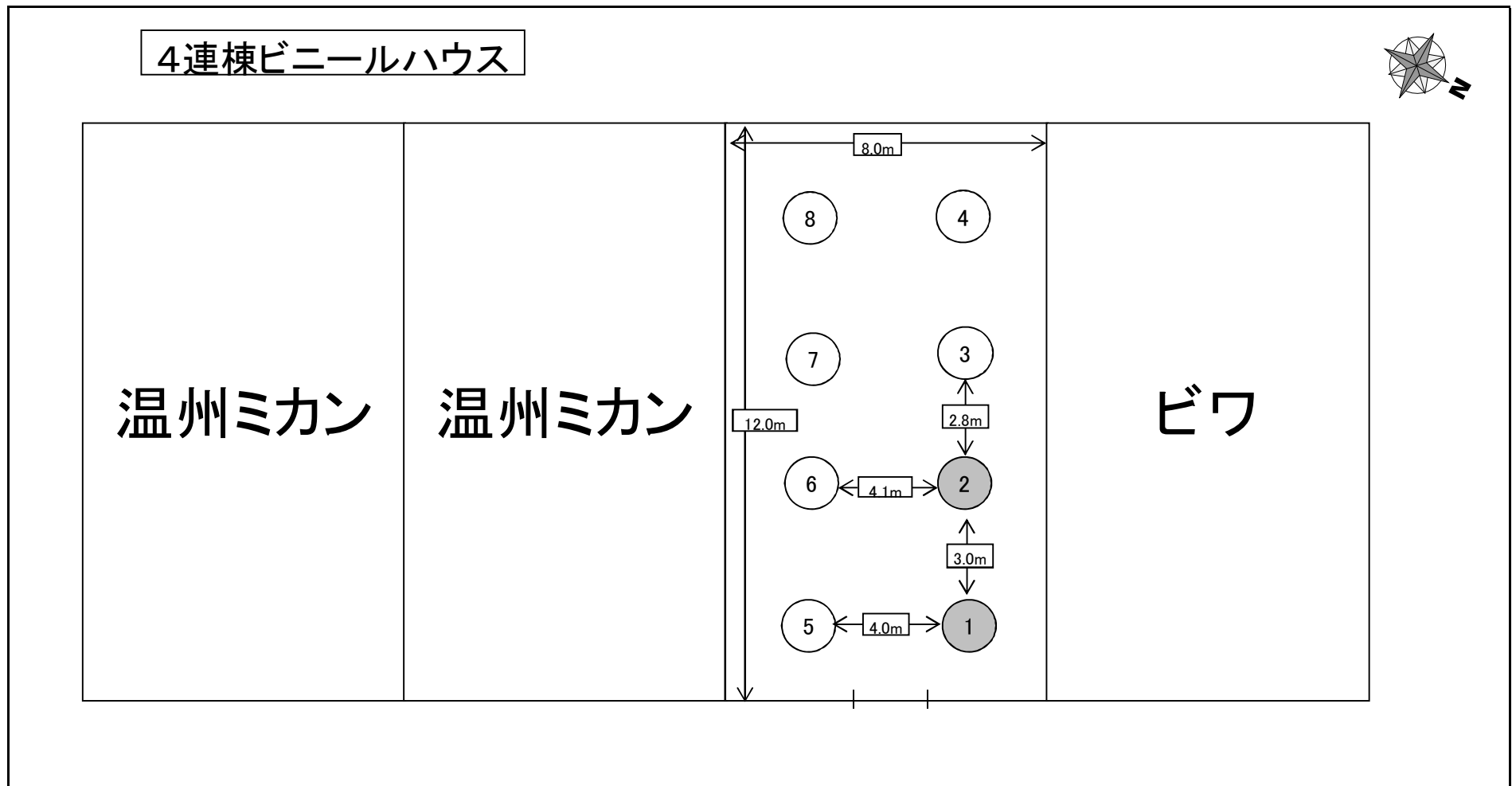
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 24 m²・2樹

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		カリオン水和剤	カスミンホルトー			
処理月日		2014年4月15日	2014年3月3日			
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・625L/10a	1000倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	15g/15L/24m ²	15g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		幼果期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻(開始時刻)		11:00	9:30			
処理時の天候		快晴	曇り			
処理後の降雨		—	—			
処理月日		2014年4月22日	2014年3月10日			
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・625L/10a	1000倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	15g/15L/24m ²	15g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		幼果期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻		9:30	9:30			
処理時の天候		曇り	晴れ			
処理後の降雨		—	—			
処理月日		2014年4月29日	2014年3月17日			
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・625L/10a	1000倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	15g/15L/24m ²	15g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		幼果期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻		10:00	9:30			
処理時の天候		曇り	晴れ			
処理後の降雨		—	—			
処理月日		2014年5月6日				
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・625L/10a				
	農薬量/散布量/面積	15g/15L/24m ²				
処理時の生育ステージ		幼果期				

処理方法	散布				
処理時刻	8:30				
処理時の天候	曇り				
処理後の降雨	—				
処理月日	2014年5月13日				
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	15g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ	幼果期				
処理方法	散布				
処理時刻	9:30				
処理時の天候	晴れ				
処理後の降雨	—				
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	各剤を所定の濃度になるよう調整し、動力噴霧器により散布。ノズルは通常の縦2頭口を使用。				

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日	
A-1	2014/5/20	9:30 雨	ハサミによる切り取り	5/20 1187g(30個 北興) 1216(31個 残農研)	2014/5/20	
A-2	2014/5/27	9:30 雨		5/27 1080g(29個 北興) 1121g(29個 残農		2014/5/27
A-3	2014/6/3	9:30 曇り		研) 6/3 1280g(33個 北興) 1301g(36個 残農		2014/6/3
				研)		

採取方法の詳細

果房を袋ごと枝から切り離し、室内でゴム手袋つけた手でハサミを用いて果房から果実を切り離し、送付分の合計重量を測定した。

梱包方法の詳細

緩衝材として新聞紙およびキッチンペーパー等を敷いた、未使用の段ボール箱に調整した果実を入れ、梱包した。

試料送付先

一般財団法人 残留農薬研究所、株式会社北興化学開発研究所

試料輸送方法(冷蔵)

輸送会社

(株)クロネコヤマト(冷蔵)

到着予定日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 B区(I)

試験期間 平成26年1月～6月

1. 被験物質

(1)一般名	ジマンダイセン水和剤	ハ°タンSG水溶剤
商品名	ジマンダイセン水和剤	ハ°タンSG水溶剤
剤型	水和剤	水溶剤
(2)有効成分名	マンゼブ°	カルタップ°
成分含有率	80%	75%
(3)被験物質のLot.No.		

2. 農作物名 びわ 品種名: 長崎早生 19 年生樹

3. 試験実施機関名 長崎県農林技術開発センター果樹研究部門 試験圃場所在地: 長崎県大村市鬼橋町

4. 試験責任者氏名 副島 康義

5. 土性 植壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

作物	使用日	農薬名	使用量等
		別紙参照	

7. 栽培概要

露地 施設 栽培

有袋 無袋 栽培

栽植密度 83本/10a

8. 生育ステージ

落弁期～収穫期

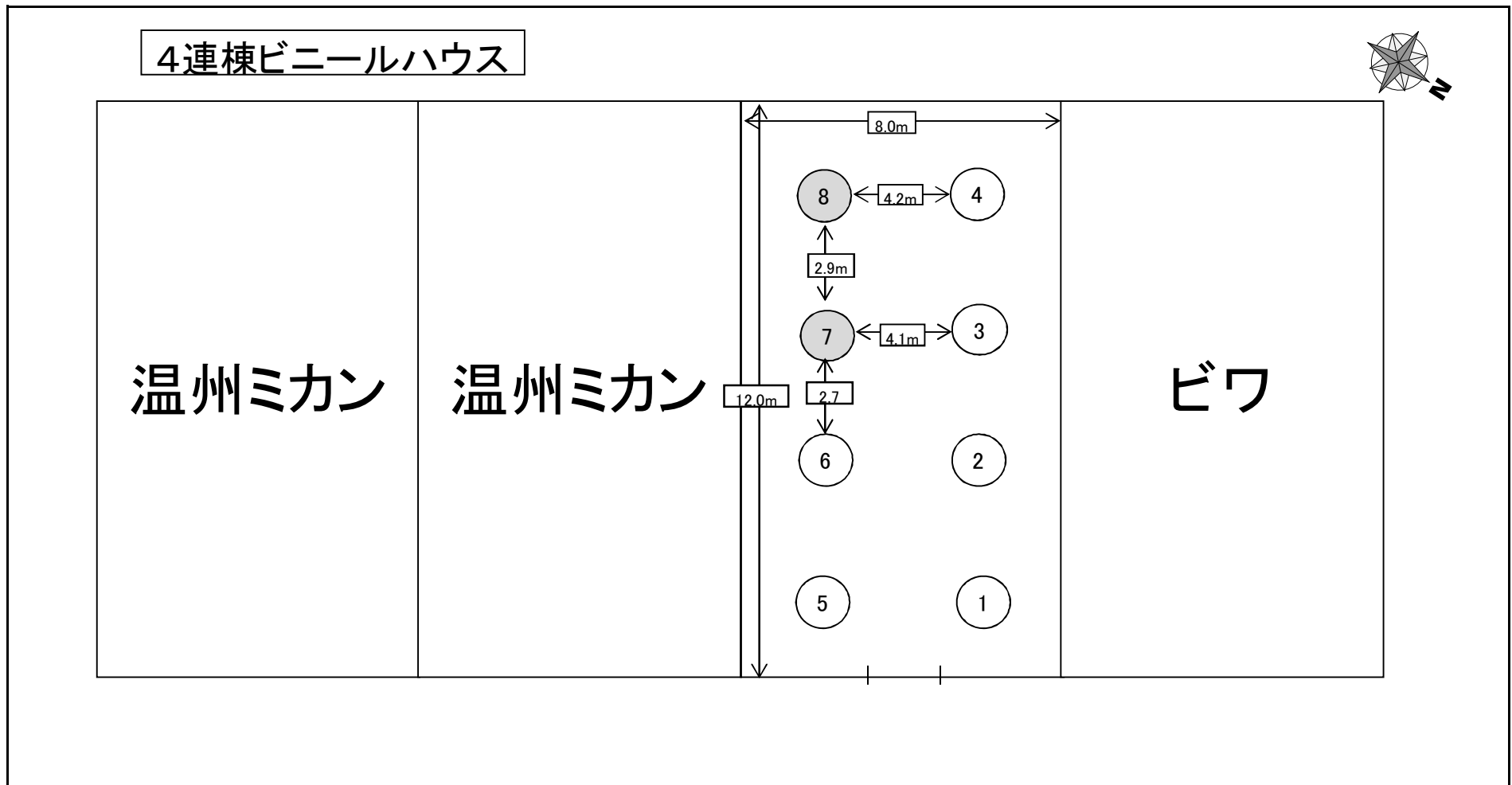
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 24㎡・2樹×2

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		ジマンダイセン水和剤	ハダソンSG水溶剤			
処理月日		2014年1月9日	2014年3月1日			
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・625L/10a	1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	25g/15L/24m ²	10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		落弁期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻(開始時刻)		11:00	10:00			
処理時の天候		晴れ	曇り			
処理後の降雨		—	—			
処理月日		2014年1月16日	2014年3月8日			
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・625L/10a	1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	25g/15L/24m ²	10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		落弁期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻		10:00	7:30			
処理時の天候		晴れ	曇り			
処理後の降雨		—	—			
処理月日			2014年3月15日			
処理量	濃度・散布量/10a		1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積		10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			散布			
処理時刻			10:00			
処理時の天候			晴れ			
処理後の降雨			—			
処理月日			2014年3月22日			
処理量	濃度・散布量/10a		1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積		10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ			果実肥大期			

処理方法		散布				
処理時刻		9:30				
処理時の天候		晴れ				
処理後の降雨		—				
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	各剤を所定の濃度になるよう調整し、動力噴霧器により散布。ノズルは通常の縦2頭口を使用。					

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
B-1	2014/5/20	9:30 雨	ハサミによる切り取り	2139g(51個 残農研)	2014/5/20
B-3	2014/5/27	9:30 雨		2242g(57個 残農研)	2014/5/27

採取方法の詳細 果房を袋ごと枝から切り離し、室内でゴム手袋つけた手でハサミを用いて果房から果実を切り離し、送付分の合計重量を測定した。

梱包方法の詳細 緩衝材として新聞紙およびキッチンペーパーを敷いた、未使用の段ボール箱に調整した果実を入れ、梱包した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 (株)クロネコヤマト(冷蔵) 到着予定日

びわ作物残留量分析試料調製明細書

試験区名 B区(Ⅱ)

試験期間 平成26年1月～6月

1. 被験物質

(1)一般名	ジマンダイセン水和剤	ハ°ダ°ンSG水溶剤
商品名	ジマンダイセン水和剤	ハ°ダ°ンSG水溶剤
剤型	水和剤	水溶剤
(2)有効成分名	マンゼブ°	カルタッフ°
成分含有率	80%	75%
(3)被験物質のLot.No.		

2. 農作物名 びわ 品種名: 長崎早生 19 年生樹

3. 試験実施機関名 長崎県農林技術開発センター果樹研究部門 試験圃場所在地: 長崎県大村市鬼橋町

4. 試験責任者氏名 副島 康義

5. 土性 植壤土

6. 過去1年間に使用した農薬(別紙可)

作物	使用日	農薬名	使用量等
		別紙参照	

7. 栽培概要

露地 施設 栽培

有袋 無袋 栽培

栽植密度 83本/10a

8. 生育ステージ

落弁期～収穫期

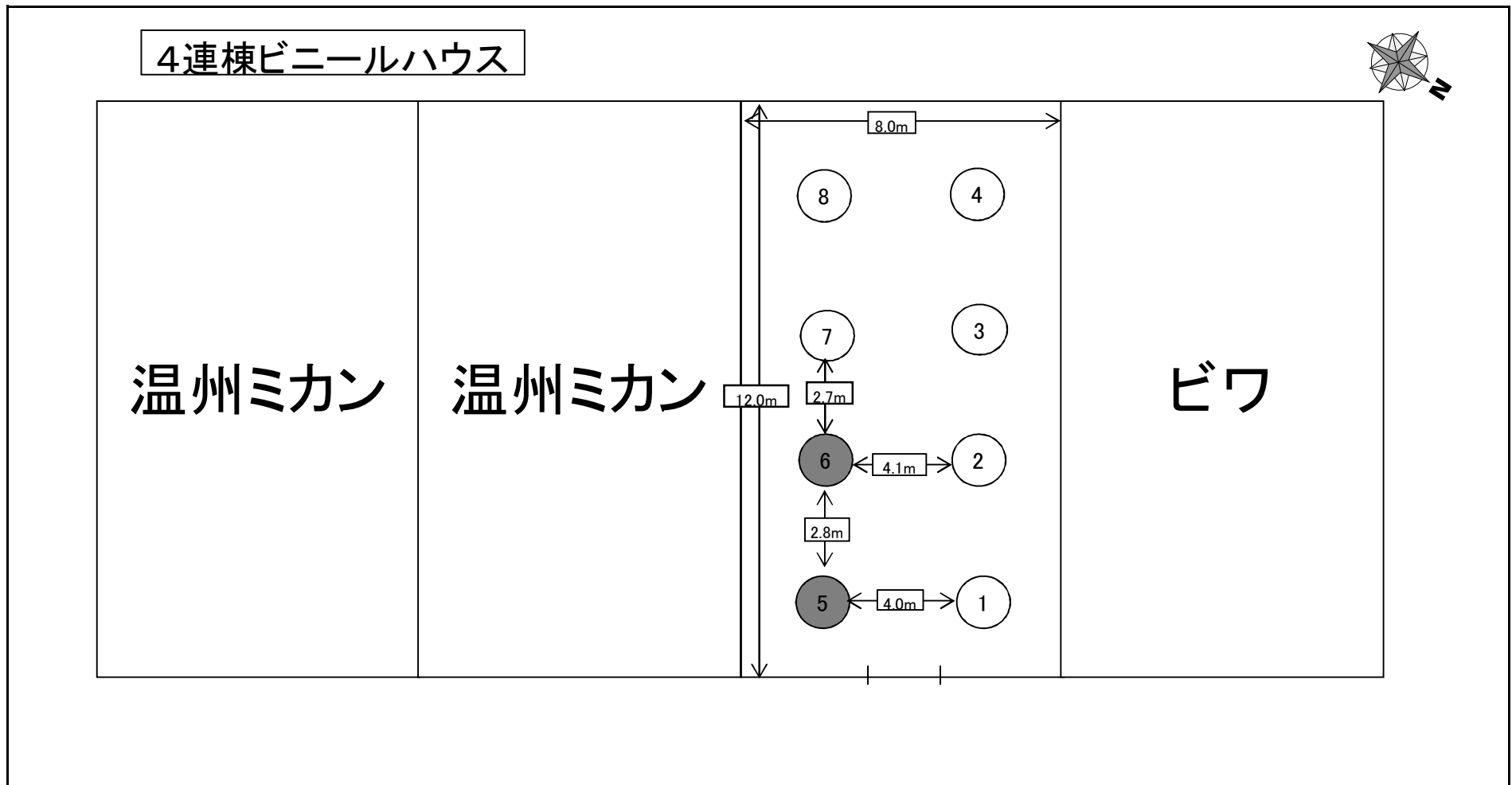
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 24㎡・2樹×2

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		ジマンダイセン水和剤	ハダソンSG水溶剤			
処理月日		2014年1月9日	2014年2月14日			
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・625L/10a	1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	25g/15L/24m ²	10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		落弁期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻(開始時刻)		11:00	13:00			
処理時の天候		晴れ	雨			
処理後の降雨		—	—			
処理月日		2014年1月16日	2014年2月21日			
処理量	濃度・散布量/10a	600倍・625L/10a	1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積	25g/15L/24m ²	10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ		落弁期	幼果期			
処理方法		散布	散布			
処理時刻		10:00	11:00			
処理時の天候		晴れ	晴れ			
処理後の降雨		—	—			
処理月日			2014年2月28日			
処理量	濃度・散布量/10a		1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積		10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ			幼果期			
処理方法			散布			
処理時刻			10:00			
処理時の天候			曇り			
処理後の降雨			—			
処理月日			2014年3月7日			
処理量	濃度・散布量/10a		1500倍・625L/10a			
	農薬量/散布量/面積		10g/15L/24m ²			
処理時の生育ステージ			果実肥大期			

処理方法		散布				
処理時刻		9:30				
処理時の天候		晴れ				
処理後の降雨		—				
備考(処理方法の詳細、使用した散布機、ノズル)	各剤を所定の濃度になるよう調整し、動力噴霧器により散布。ノズルは通常の縦2頭口を使用。					

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
B-2	2014/5/20	9:30 雨	ハサミによる切り取り	2161g(56個 残農研)	2014/5/20
B-3	2014/5/27	9:30 雨		2250g(54個 残農研)	2014/5/27
B-4	2014/6/3	9:30 曇り		2535g(77個 残農研)	2014/6/3

採取方法の詳細 果房を袋ごと枝から切り離し、室内でゴム手袋つけた手でハサミを用いて果房から果実を切り離し、送付分の合計重量を測定した。

梱包方法の詳細 緩衝材として新聞紙およびキッチンペーパー等を敷いた、未使用の段ボール箱に調整した果実を入れ、梱包した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 (株)クロネコヤマト(冷蔵) 到着予定日

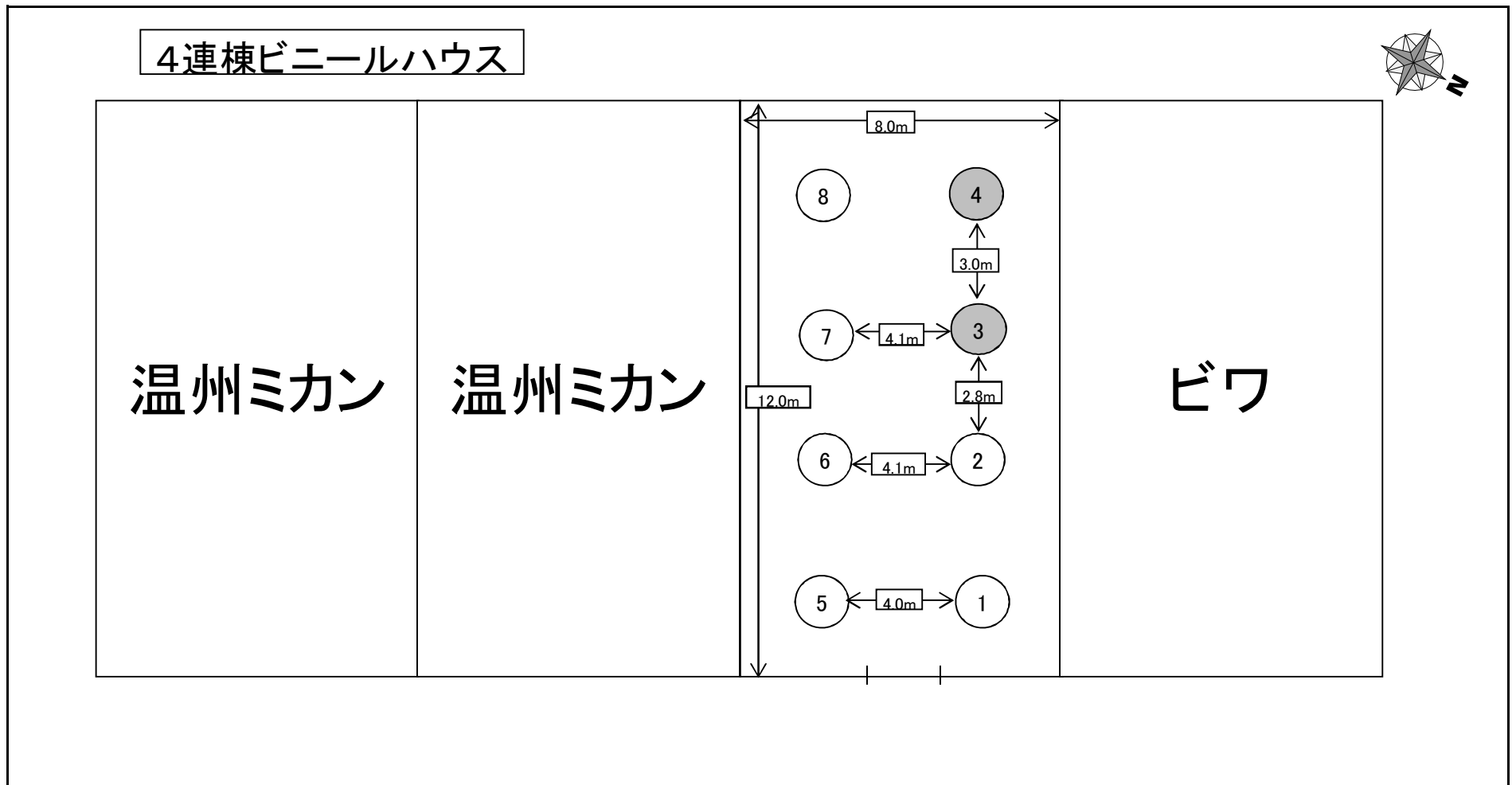
9. 被験物質以外に使用した農薬(別紙可)

使用日	農薬名	使用量等

10. 試験区

(1) 1試験区面積・樹数 _____

(2) 試験区の配置図



11. 処理方法

農薬名		無処理					
処理月日							
処理量	濃度・散布量/10a						
	農薬量/散布量/面積						
処理時の生育ステージ							
処理方法							
処理時刻(開始時刻)							
処理時の天候							
処理後の降雨							
処理月日							
処理量	濃度・散布量/10a						
	農薬量/散布量/面積						
処理時の生育ステージ							
処理方法							
処理時刻							
処理時の天候							
処理後の降雨							
処理月日							
処理量	濃度・散布量/10a						
	農薬量/散布量/面積						
処理時の生育ステージ							
処理方法							
処理時刻							
処理時の天候							
処理後の降雨							
処理月日							
処理量	濃度・散布量/10a						
	農薬量/散布量/面積						
処理時の生育ステージ							

処理方法						
処理時刻						
処理時の天候						
処理後の降雨						
備考(処理方法の詳細、 使用した散布機、ノズル)						

12. 試料採取

試料番号	年月日	採取時刻・天候	方法	試料送付量	試料送付月日
C	2014年5月12日	11:30 雨	ハサミによる切り取り	6221g(171個:残農研) 1508g(39個:北興)	2014年5月12日

採取方法の詳細 果房を袋ごと枝から切り離し、室内でゴム手袋つけた手でハサミを用いて果房から果実を切り離し、送付分の合計重量を測定した。

梱包方法の詳細 緩衝材として新聞紙およびキッチンペーパーを敷いた、未使用の段ボール箱に調整した果実を入れ、梱包した。

試料送付先 一般財団法人 残留農薬研究所、北興化学株式会社開発研究所

試料輸送方法(冷蔵) 輸送会社 (株)クロネコヤマト(冷蔵) 到着予定日

気象表

観測地点および試料調製場所 長崎県大村市鬼橋町(農林技術開発センター内観測データ:ハウス内温度)

(2014年)

月	日	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
1	気 温	/	/	/	/	/	/	/	/	8.2	6.4	10.6	11.1	10.9	11.3	11.1	11.5	11.9	11.7	11.7	12.1	10.8	10.2	9.9	11.0	13.9	12.6	10.1	11.3	13.6	13.7	13.3
	降 水 量	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
2	気 温	14.2	17.3	15.1	12.7	13.2	13.6	7.5	9.1	17.0	18.3	15.3	16.6	15.8	14.1	14.1	14.8	15.2	13.9	11.3	15.5	16.0	17.7	18.1	17.8	19.2	18.3	16.9	15.8	/	/	/
	降 水 量	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
3	気 温	13.3	13.1	13.8	13.6	15.2	12.9	12.2	12.3	12.8	12.3	12.4	12.9	16.1	14.5	13.3	14.2	16.1	19.0	15.8	15.5	15.2	15.3	15.3	15.5	16.2	16.0	16.2	15.4	16.1	16.5	15.2
	降 水 量	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
4	気 温	16.3	17.1	16.6	13.3	12.8	13.1	12.6	14.5	14.4	15.3	16.8	17.3	17.2	15.5	16.2	16.3	15.4	17.2	17.3	16.3	17.5	16.9	16.8	17.2	17.5	18.0	18.1	18.4	17.2	16.2	/
	降 水 量	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
5	気 温	16.6	18.0	18.2	16.9	14.8	15.3	19.7	19	20.4	17.8	18.5	16.6	17.7	17.7	19.2	18.2	18.6	20.6	17.5	19.2	19.5	20.9	21.3	21.9	20.1	19.7	22.1	22.9	23.1	23.6	/
	降 水 量	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
6	気 温	23.1	21.0	21.1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
	降 水 量	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

※加温開始は1月10日3℃設定、2月10日以降、連棟内のミカンへ暖房機のダクトを移動。2月22日以降、晴天時はハウスの谷、側面ビニールを開放。

5月7日以降は雨天時以外は谷、側面ビニール常時開放

※施設内での試験のため、降水量は省略

別紙:農薬使用履歴(過去1年間)

試験区名 A区

農薬名		スカウトフロアブル	サンマイト水和剤	ダニエモンフロアブル	パロックフロアブル	フロンサイトSC	アディオン水和剤
処理月日		2013年4月30日	2013年5月7日	2013年5月7日	2013年4月30日	2013年5月7日	2013年4月23日
処理量	濃度・散布量/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	4000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	10ml/20L/36㎡	10g/20L/36㎡	5ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10g/20L/36㎡
処理月日		2013年5月7日	2013年5月13日		2013年5月7日		2013年4月30日
処理量	濃度・散布量/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a		2000倍・553L/10a		2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	10ml/20L/36㎡	10g/20L/36㎡		10ml/20L/36㎡		10g/20L/36㎡
処理月日		2013年5月13日					2013年5月7日
処理量	濃度・散布量/10a	2000倍・553L/10a					2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	10ml/20L/36㎡					10g/20L/36㎡

試験区名 B(I)区 ※樹No.7(樹No.8は無防除)

農薬名		ロフラル水和剤	アミスター107フロアブル	フルビカフロアブル	アドマイヤーフロアブル
処理月日		2013年4月30日	2013年4月23日	2013年4月23日	2013年4月30日
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・553L/10a	1000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	20g/20L/36㎡	20ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡
処理月日		2013年5月7日	2013年4月30日	2013年4月30日	2013年5月7日
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・553L/10a	1000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	20g/20L/36㎡	20ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡
処理月日		2013年5月13日	2013年5月7日	2013年5月7日	2013年5月8日
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・553L/10a	1000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/11a
	農薬量/散布量/面積	20g/20L/36㎡	20ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡

試験区名 B(II)区

農薬名		ロブール水和剤	アミスター107フロアブル	フルピカフロアブル	アドマイヤーフロアブル
処理月日		2013年4月30日	2013年4月23日	2013年4月23日	2013年4月30日
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・553L/10a	1000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	20g/20L/36㎡	20ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡
処理月日		2013年5月7日	2013年4月30日	2013年4月30日	2013年5月7日
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・553L/10a	1000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	20g/20L/36㎡	20ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡
処理月日		2013年5月13日	2013年5月7日	2013年5月7日	2013年5月8日
処理量	濃度・散布量/10a	1000倍・553L/10a	1000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/11a
	農薬量/散布量/面積	20g/20L/36㎡	20ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡

試験区名 無処理区 ※樹No.3(樹No.4は無防除)

農薬名		スカウトフロアブル	サンマイル水和剤	タニエモンフロアブル	ハロックフロアブル	フロンサイトSC	アディオン水和剤
処理月日		2013年4月30日	2013年5月7日	2013年5月7日	2013年4月30日	2013年5月7日	2013年4月23日
処理量	濃度・散布量/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	4000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	10ml/20L/36㎡	10g/20L/36㎡	5ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10ml/20L/36㎡	10g/20L/36㎡
処理月日		2013年5月7日	2013年5月13日		2013年5月7日		2013年4月30日
処理量	濃度・散布量/10a	2000倍・553L/10a	2000倍・553L/10a		2000倍・553L/10a		2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	10ml/20L/36㎡	10g/20L/36㎡		10ml/20L/36㎡		10g/20L/36㎡
処理月日		2013年5月13日					2013年5月7日
処理量	濃度・散布量/10a	2000倍・553L/10a					2000倍・553L/10a
	農薬量/散布量/面積	10ml/20L/36㎡					10g/20L/36㎡



ほ場全景



無処理区 C

(袋掛け後)



処理区 A

(袋掛け後)

試験区の写真(1)
(H26びわ作物残留試験)



処理区 B (I) (袋掛け後)



処理区 B (II) (袋掛け後)

試験区の写真 (2)
(H26びわ作物残留試験)



A 区



B (I) 区



B (II) 区

3月6日 処理時
処理時の果実写真(1)
(H26びわ作物残留試験)



B (I) 区



B (II) 区

3月12日 処理時



B (I) 区

3月19日 処理時

処理時の果実写真(2)
(H26びわ作物残留試験)



B (I) 区

3月27日 処理時



A 区

4月23日 処理時



A 区

4月30日 処理時

処理時の果実写真 (3)

(H26びわ作物残留試験)



A 区

5月7日 処理時



A 区

5月14日 処理時



A 区

5月21日 処理時

処理時の果実写真(4)

(H26びわ作物残留試験)



C



A-1



A-2



A-3

採取・梱包時の果実写真(1)
(H26びわ作物残留試験)



B-1



B-2



B-3



B-4

採取・梱包時の果実写真(2)
(H26びわ作物残留試験)