

令和4年度 植物検疫に係る臭化メチルくん蒸の代替薬剤開発委託事業

ヨウ化メチルくん蒸農産品（生鮮品）における残留性調査

試験番号：IET 22-1018

最終報告書

2023年3月

茨城県常総市内守谷町4321番地  
一般財団法人残留農薬研究所 化学部

## 陳述書

試験名称：植物検疫に係る臭化メチルくん蒸の代替薬剤開発委託事業  
ヨウ化メチルくん蒸農産品における残留性調査

当該試験は次に示す研究活動の不正行為への対応ガイドラインに準拠して実施された。

農林水産省所管の研究資金に係る研究活動の不正行為への対応ガイドライン（平成 18 年 12 月 15 日 農会第 1147 号農林水産技術会議事務局長，林野庁長官，水産庁長官通知）

本報告書は当該試験で使用方法・手順が忠実に記述され，試験結果には当該試験における実施過程において得られた生データが正確に反映されている。当該試験は，試験の適正実施に関する基準（GLP）の適用対象外試験であるため，GLP 非準拠で実施した。

試験責任者

一般財団法人残留農薬研究所

化学部 残留担当部長

飯島 和昭

2023 年 3 月 16 日

### 試験委託者

名称：農林水産省  
担当部署：消費・安全局 植物防疫課 防疫対策室 輸入検疫班  
所在地：東京都千代田区霞が関 1-2-1 (〒100-8950)

### 試験施設

名称：一般財団法人残留農薬研究所  
運営管理者：原田 孝則 (事業契約者)  
担当部署：化学部 残留第 1 研究室  
所在地：茨城県常総市内守谷町 4321 番地 (〒303-0043)

### 試験場所 (くん蒸施設)

名称：一般社団法人日本くん蒸技術協会  
試験場所管理責任者：大村 克己  
担当部署：横浜研究室  
所在地：神奈川県横浜市神奈川区出田町 1-33-2 (〒221-0032)

### 試験指針 (テストガイドライン) およびガイダンスの適用

農林水産省 (30 消安第 6278 号, 2019 年)

ガイダンス：経済協力開発機構 (ENV/JM/MONO 17, 2007 年)

### 試験期間

試験開始日：2022 年 6 月 10 日 (事業契約日)  
第 1 回事業推進会議：2022 年 9 月 13 日 (事業計画検討)  
第 2 回事業推進会議：2023 年 2 月 7 日 (事業成果報告)  
履行期限：2023 年 3 月 16 日

### 保管

くん蒸作業関連の生データ等は、一般社団法人日本くん蒸技術協会の資料保管施設で保管する。その他の当該試験の生データ、最終報告書および関連記録は、一般財団法人残留農薬研究所の資料保管施設で保管する。保管期間は、試験終了後 10 年間とする。但し、当該関連事業を継続して実施している場合には、担当部署内の一時保管庫に保管する。

**試験従事者**

試験責任者： 飯島 和昭

試験担当者

分析担当： 若曾根 佳樹，矢島 智成，小林 修一，山口 優衣，小林 大介

くん蒸担当： 相馬 幸博，高橋 正和，町田 真生

## 目次

|                                                                  | 頁  |
|------------------------------------------------------------------|----|
| 表紙 -----                                                         | 1  |
| 陳述書 -----                                                        | 2  |
| 試験委託者 -----                                                      | 3  |
| 試験施設 -----                                                       | 3  |
| 試験場所（くん蒸施設） -----                                                | 3  |
| 試験指針（テストガイドライン）およびガイダンスの適用 -----                                 | 3  |
| 試験期間 -----                                                       | 3  |
| 保管 -----                                                         | 3  |
| 試験従事者 -----                                                      | 4  |
| 目次 -----                                                         | 5  |
| 要約 -----                                                         | 7  |
| 1. 目的 -----                                                      | 12 |
| 2. 背景 -----                                                      | 12 |
| 3. 被験物質 -----                                                    | 12 |
| 4. 分析対象物質 -----                                                  | 13 |
| 5. 分析標準物質 -----                                                  | 14 |
| 6. 供試試料 -----                                                    | 14 |
| 7. ヨウ化メチルくん蒸 -----                                               | 14 |
| 8. 残留分析 -----                                                    | 15 |
| 9. データ処理 -----                                                   | 18 |
| 10. 結果 -----                                                     | 19 |
| 11. 考察 -----                                                     | 23 |
| 12. 結論 -----                                                     | 24 |
| 13. 予見することができなかった試験の信頼性に影響を及ぼす疑いのある事態および<br>試験計画書に従わなかったこと ----- | 25 |
| 14. 参考資料 -----                                                   | 25 |

|     |       |    |
|-----|-------|----|
| [図] | ----- | 26 |
|-----|-------|----|

図 1. 分析法のフローシート

|     |       |    |
|-----|-------|----|
| [表] | ----- | 27 |
|-----|-------|----|

表 1. 作物残留試験の概要

表 2. 試験日程の詳細

表 3. 試料重量表

表 4. ヨウ化メチルの分析結果

表 5. 分析法の妥当性確認結果

表 6. 内部精度管理試料の分析結果

表 7. 試料均質化方法の比較結果

|      |       |    |
|------|-------|----|
| [付図] | ----- | 40 |
|------|-------|----|

付図 1. 作物写真

付図 2. クロマトグラムの一例

付図 3. 検量線の一例

|      |       |    |
|------|-------|----|
| [付表] | ----- | 72 |
|------|-------|----|

付表 1. 検討対象農産品の情報

付表 2. GLP 適合確認書（農林水産省）

#### [別添]

別添 1. 試料調製報告書

別添 2. 米国内でのヨウ化メチルの登録状況調査報告書

## 要約

本年度調査では、ヨウ化メチルの農薬登録に必要な安全性等に係る試験データの的確かつ迅速な整備を推進することを目的として、臭化メチルでの消毒実績が多く、且つ、形状や成分等が異なる生鮮品について、ヨウ化メチルくん蒸した場合の残留量および減衰傾向を調査した。供試試料は、ヨウ化メチル（ヨーカヒューム、有効成分 99.0%以上）くん蒸剤を用いていちご、オクラ、オレンジ、キウイフルーツ、キャベツ、さやえんどう、にんにくおよびピーマンの 8 品目（各 2 産地）をくん蒸して調製した。くん蒸条件は、くん蒸温度 10℃、薬量 48.0 g/m<sup>3</sup>、収容比 0.1 kg/L または 0.12 kg/L で 3 時間くん蒸とした。くん蒸試料は、残存ガスを 1 時間排気した後、直ちに冷蔵便にて分析場所に送付した。分析試料は、その一部を受領後直ちに分析した（くん蒸 1 日後）。残り試料は、分析場所の保管庫（10℃）で 2 日間保管した後に分析した（くん蒸 3 日後）。さらに、くん蒸 3 日後試料中でヨウ化メチルが検出されたオレンジおよびキャベツについては、試料保管を継続してくん蒸 7 日後にも分析した。

分析法は、試料を含水メタノールで抽出し、遠心分離して得られた上澄液を、HS-GC-ECD で定量する方法を用いた。分析対象物質の定量限界は 0.01 mg/kg であった。オレンジ、キウイフルーツ、さやえんどう、にんにくおよびピーマンの 5 品目での分析法の性能確認結果は、分析法の選択性、添加試料を用いた回収率および繰り返し精度、検量線の直線性の全ての項目で、試験指針および試験施設の要求基準を満たしていた。また、併行分析した内部精度管理試料の分析値に問題は認められなかった。

## 回収率算出結果の概要

| 作物名     | 分析部位 | 添加濃度<br>(mg/kg) | 反復<br>回数 | 平均回収率<br>(%) | SD  | RSDr<br>(%) |
|---------|------|-----------------|----------|--------------|-----|-------------|
| オレンジ    | 果実   | 0.01            | 5        | 88           | 9.1 | 10          |
|         |      | 0.5             | 5        | 81           | 2.9 | 4           |
| キウイフルーツ | 果実   | 0.01            | 5        | 80           | 7.7 | 10          |
|         |      | 0.5             | 5        | 71           | 4.2 | 6           |
| さやえんどう  | さや   | 0.01            | 5        | 72           | 3.1 | 4           |
|         |      | 0.5             | 5        | 70           | 1.4 | 2           |
| にんにく    | 鱗茎   | 0.01            | 5        | 76           | 7.9 | 10          |
|         |      | 0.5             | 5        | 83           | 5.6 | 7           |
| ピーマン    | 果実   | 0.01            | 5        | 75           | 8.0 | 11          |
|         |      | 0.5             | 5        | 87           | 2.3 | 3           |

SD: 標準偏差    RSDr: 併行相対標準偏差

くん蒸試料中のヨウ化メチル残留濃度の調査結果を、品目別に次表に示す。各分析値は、同一試料を2回分析した値の平均とした。いちごでは、くん蒸1日後に最高値 (0.08 mg/kg) を示し、その後、減衰して3日後には定量限界未満となった。オクラでは、くん蒸1日後に最高値 (0.02 mg/kg) を示し、その後、減衰して3日後には定量限界未満となった。オレンジでは、くん蒸1日後に最高値 (3.67 mg/kg) を示し、その後、減衰して7日後には定量限界未満となった。キウイフルーツでは、くん蒸1日後に最高値 (1.02 mg/kg) を示し、その後、減衰して3日後には定量限界未満となった。キャベツでは、くん蒸1日後に最高値 (0.90 mg/kg) を示し、その後、減衰して7日後には定量限界未満または 0.04 mg/kg となった。さやえんどうでは、くん蒸1日後の北海道産のみで定量限界相当の残留が認められたが、その他の試料は定量限界未満であった。にんにくでは、くん蒸1日後に最高値 (0.10 mg/kg) を示し、その後、減衰して3日後には定量限界未満となった。ピーマンでは、くん蒸1日後に最高値 (1.00 mg/kg) を示し、その後、減衰して3日後には定量限界未満となった。

くん蒸1日後時点では、さやえんどうの1産地を除き、供試8品目全てで残留ヨウ化メチルが検出された。残留濃度が最も高かったのは、精油成分を含む果皮を有し、果肉は酸性であるオレンジであった。くん蒸3日後時点では、残留ヨウ化メチルは減衰し、オレンジとキャベツを除く、6品目で定量限界未満となった。くん蒸7日後時点では、残留ヨウ化メチルはさらに減衰し、1産地のキャベツで 0.04 mg/kg 検出されたが、その他3試料は定量限界未満となった。結球葉菜類であるキャベツでの残留ヨウ化メチルの減衰傾向が比較的緩やかであった理由としては、くん蒸ガスが内部まで到達し易いことが推察された。

## ヨウ化メチルの残留濃度調査結果

| 作物名 (産地)<br>品種<br>実施年度 <sup>a</sup>           | 試験条件          |                                                   |          |          | 分析<br>部位 | PHI<br>(日) | 平均残留値 <sup>b</sup><br>(mg/kg) |
|-----------------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------|----------|----------|----------|------------|-------------------------------|
|                                               | 剤型            | 使用条件                                              | 使用<br>回数 | 使用<br>時期 |          |            |                               |
| いちご (茨城県)<br>とちおとめ<br>2022 年                  | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 果実       | 1          | 0.02                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | <0.01                         |
|                                               |               |                                                   |          |          |          |            |                               |
| いちご (栃木県)<br>とちあいか<br>2022 年                  |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1          | 0.08                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | <0.01                         |
|                                               |               |                                                   |          |          |          |            |                               |
| オクラ (沖縄県)<br>品種不明<br>2022 年                   | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 果実       | 1          | 0.02                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | <0.01                         |
|                                               |               |                                                   |          |          |          |            |                               |
| オクラ (フィリピン)<br>ひざかり<br>2022 年                 |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1          | 0.02                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | <0.01                         |
|                                               |               |                                                   |          |          |          |            |                               |
| オレンジ (オーストラリア)<br>ネーブル<br>2022 年              | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 果実       | 1          | 3.67                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | 0.14                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 7          | <0.01                         |
| オレンジ (南アフリカ)<br>ネーブル<br>2022 年                |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1          | 2.72                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | 0.18                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 7          | <0.01                         |
| キウイフルーツ (福島県)<br>ヘイワード <sup>®</sup><br>2022 年 | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 果実       | 1          | 1.02                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | <0.01                         |
|                                               |               |                                                   |          |          |          |            |                               |
| キウイフルーツ (ニュージー<br>ランド) サンゴールド<br>2022 年       |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1          | 0.42                          |
|                                               |               |                                                   |          |          |          | 3          | <0.01                         |
|                                               |               |                                                   |          |          |          |            |                               |

PHI : くん蒸終了からの保管期間

<sup>a</sup> くん蒸場所 : 一般社団法人日本くん蒸技術協会, 分析場所 : 一般財団法人残留農薬研究所<sup>b</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出

## ヨウ化メチルの残留濃度調査結果（続き）

| 作物名（産地）<br>品種<br>実施年度 <sup>a</sup> | 試験条件          |                                                   |          |          | 分析<br>部位 | PHI<br>（日）  | 平均残留値 <sup>b</sup><br>（mg/kg） |
|------------------------------------|---------------|---------------------------------------------------|----------|----------|----------|-------------|-------------------------------|
|                                    | 剤型            | 使用条件                                              | 使用<br>回数 | 使用<br>時期 |          |             |                               |
| キャベツ（茨城県）<br>品種不明<br>2022 年        | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 葉球       | 1<br>3<br>7 | 0.90<br>0.05<br>0.04          |
| キャベツ（神奈川県）<br>グリーンスター<br>2022 年    |               | 収容比 0.1 kg/L（茨<br>城県），0.12 kg/L<br>（神奈川県）         |          |          |          | 1<br>3<br>7 | 0.50<br>0.04<br><0.01         |
| さやえんどう（北海道）<br>品種不明<br>2022 年      | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | さや       | 1<br>3      | 0.01<br><0.01                 |
| さやえんどう（愛知県）<br>キヌサヤエンドウ<br>2022 年  |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1<br>3      | <0.01<br><0.01                |
| にんにく（青森県）<br>品種不明<br>2022 年        | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 鱗茎       | 1<br>3      | 0.10<br><0.01                 |
| にんにく（中国）<br>品種不明<br>2022 年         |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1<br>3      | 0.04<br><0.01                 |
| ピーマン（茨城県）<br>品種不明<br>2022 年        | 99.0%<br>くん蒸剤 | くん蒸 3 時間<br>薬量 48.0 g/m <sup>3</sup><br>くん蒸温度 10℃ | 1        | 検疫<br>消毒 | 果実       | 1<br>3      | 0.38<br><0.01                 |
| ピーマン（高知県）<br>品種不明<br>2022 年        |               | 収容比 0.1 kg/L                                      |          |          |          | 1<br>3      | 1.00<br><0.01                 |

PHI：くん蒸終了からの保管期間

<sup>a</sup> くん蒸場所：一般社団法人日本くん蒸技術協会，分析場所：一般財団法人残留農薬研究所<sup>b</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出

本年度の生鮮品におけるヨウ化メチル残留濃度の減衰傾向には、供試農産品の形状に応じた違いも認められた。しかしながら、既往の乾燥品における調査結果と比較した場合、明らかにヨウ化メチルの残留レベルは低く、その減衰も迅速であった。従って、各種の生鮮品は、麦類、豆類などの乾燥品とは異なる農産品グループとして残留性を評価する必要性が示唆された。生鮮品を乾燥品とは異なる一つの大きなグループとした上で、各種生鮮品を、それらの残留傾向をくん蒸から定量限界未満 (<0.01 mg/kg) となる期間を目安として、さらに詳細に分類した結果を次表に示す。

生鮮品グループ内の残留傾向の分類

| 無残留確認までの期間 | 供試作物                                                                       |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|
| くん蒸 3 日後   | いちご (果実), キウイフルーツ (果実),<br>オクラ (果菜), ピーマン (果菜),<br>さやえんどう (豆類), にんにく (鱗茎類) |
| 7 日後       | オレンジ (柑橘類)                                                                 |
| 7 日以降      | キャベツ (結球葉菜)                                                                |

ヨウ化メチルの残留性に影響する主な要因は、乾燥品と生鮮品グループでの残留傾向の違いから、農産品中の水分量が考えられた。なお、本年度の生鮮品におけるヨウ化メチル残留濃度の減衰傾向と、既往の乾燥品における調査結果の比較では、くん蒸温度条件が異なることに注意する必要がある (昨年度は 5℃と 35℃の 2 温度条件で調査)。

ヨウ化メチルを飼料用植物に使用した際に、家畜の安全性担保のために利用可能な情報入手を目的として、米国において文献調査を実施した。しかしながら、ヨウ化メチルの米国内での登録は失効しており、その各種製剤はイチゴ栽培を中心とした果樹・果菜の土壌処理用途であったことから、飼料作物での残留性、家畜残留および代謝試験データは見当たらなかった。従って、同剤を飼料作物に適用し、残留が認められる場合には、家畜代謝試験および家畜残留試験成績が安全性評価時に必要となる。但し、多くの輸入飼料作物は、粉碎混和、圧ペンおよび圧搾等の加工を経て家畜飼料として消費されることから、加工調理試験によりヨウ化メチルの家畜への暴露が無いことを確認することで、人への間接的な健康影響も無いことを科学的に説明することは可能と考えられる。

当該事業期間中に推進検討委員会を 2 回開催した。

## 1. 目的

ヨウ化メチルの農薬登録に必要な安全性等に係る試験データの的確かつ迅速な整備を推進することを目的として、臭化メチルでの消毒実績が多く、且つ、形状や成分等が異なる 8 品目の生鮮品について、ヨウ化メチルくん蒸した場合の残留量及び減衰傾向を明らかにする。また、その試験結果から、試験を行っていない農産品についても形状や成分等からヨウ化メチルの残留量及び減衰傾向を推定できるよう、ヨウ化メチルの残留及び減衰傾向の類似性に基づく複数の農産物のグループを作成する。

## 2. 背景

輸入植物検疫は、農産物等の輸入を介した病虫害の侵入を阻止するため実施しており、輸入時の検査で農産物等から病虫害が見つかった場合、その多くは臭化メチル等の検疫くん蒸剤で消毒が行われ、輸入が認められている。一方、臭化メチルは、モントリオール議定書締約国会合でオゾン層破壊物質に指定されており、日本を含む締約国は代替剤の導入等により、使用量の削減が求められている。

臭化メチルは、農薬取締法に基づき登録された農薬であるため、最新の科学的データに基づく安全性の確保が求められる。具体的には、① 畜産物の安全を担保するデータの提出、② 残留基準値の見直しへの対応、③ 平成 30 年 6 月に公布された農薬取締法の一部改正に対応した各種安全性試験成績に基づく再評価が求められる。臭化メチルは一般の農薬と用途が異なる検疫くん蒸剤として使用されるため、これまで多種多様な品目への使用が認められてきている。このため、これらに係る上記①から③に必要なデータは膨大な量となることから、これを農薬メーカーが自ら整備することは非常に困難であることが想定され、仮に整備できない場合は、農薬としての使用が認められず、ひいては、輸入検査で病虫害が発見された場合の有効な消毒措置がなくなることになる。

現在、臭化メチルで消毒措置を行っている植物は、輸入量や国内需要に占める輸入割合が非常に大きいとうもろこし等の主要穀物やナタネ等の油糧原料、生鮮野菜等であり、臭化メチルによる消毒措置ができなくなった場合、食料の安定供給への悪影響が懸念される。本事業成果により、臭化メチルの代替剤になり得ることが想定されるヨウ化メチルについて、早期の輸入検疫現場への導入に向け、農薬メーカーが農薬登録に必要な安全性等に係る試験データの的確かつ迅速な整備が推進されることが期待される。

## 3. 被験物質

|        |                                 |
|--------|---------------------------------|
| 品名：    | ヨーカヒューム（農林水産省登録 第 22463 号、くり専用） |
| 剤型：    | くん蒸剤                            |
| 有効成分：  | ヨウ化メチル（別名：ヨードメタン）               |
| ロット番号： | 19X03                           |
| 純度：    | 99.0%以上                         |

供給元： 井筒屋化学産業株式会社（熊本県）

保管条件： 室温

#### 4. 分析対象物質

分析対象物質としたヨウ化メチルおよび内部標準物質とした臭化メチルの物理的・化学的性質を以下に示す。

##### ヨウ化メチル

化学名： methyl iodide (CAS 化学名, iodomethane)

化学式：  $\text{CH}_3\text{I}$

分子量： 141.95

性状： 無色液体

沸点：  $42.5^\circ\text{C}$

融点：  $-66.5^\circ\text{C}$

蒸気圧： 405 mmHg ( $25^\circ\text{C}$ )

蒸気密度： 4.9 (空気=1)

比重： 2.28 ( $20^\circ\text{C}$ ,  $4^\circ\text{C}$ )

溶解性： 水 14 g/L ( $20^\circ\text{C}$ )，各種有機溶媒に可溶

分配係数： log Pow 1.5

出典：安全データシート

##### 臭化メチル (内部標準物質)

化学名： methyl bromide (CAS 化学名, bromomethane)

化学式：  $\text{CH}_3\text{Br}$

分子量： 94.94

性状： 無色透明気体

沸点：  $4^\circ\text{C}$

融点：  $-93.66^\circ\text{C}$

蒸気圧： 1620 mmHg ( $25^\circ\text{C}$ )

比重： 1.730 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $4^\circ\text{C}$ )

溶解性： 水 17.5 g/kg ( $20^\circ\text{C}$ )，各種有機溶媒に混和

分配係数： log Pow 1.19

出典：安全データシート

## 5. 分析標準物質

### ヨウ化メチル

被験物質に同じ

### 臭化メチル (内部標準物質)

品名：工業用ブロムメチル  
 剤型：くん蒸剤  
 有効成分：臭化メチル (別名：ブロモメタン, ブロムメタン)  
 ロット番号：22.10.19  
 純度：99.90%  
 供給元：三光化学工業株式会社 (神奈川県)  
 保管条件：風通しの良い屋外ボンベ保管庫

## 6. 供試試料

検討対象試料は比較的臭化メチルくん蒸実績が多い生鮮品から、小売店またはネット通信販売で入手できたいちご、オクラ、オレンジ、キウイフルーツ、キャベツ、さやえんどう、にんにくおよびピーマンの計 8 品目を選択した。検討対象試料は、その形状や成分等が異なるように配慮し、同一農産物をヨウ化メチルくん蒸した場合の残留量及び減衰傾向の変動を考察する為、各 2 産地を供した。供試試料の栄養成分およびテストガイダンスにおける農産物の分類カテゴリーに関する情報を付表 1-1 に示す。

## 7. ヨウ化メチルくん蒸

### 7.1. くん蒸条件

くん蒸装置：キャベツ用 250 L 容, オレンジ用 100 L 容, その他 30 L 容  
 収容比：0.1 (試料量：キャベツ 25 kg, オレンジ 10 kg, その他 3 kg),  
 0.12 (キャベツ・神奈川県産, 30 kg)  
 投薬量：48.0 g/m<sup>3</sup> (くん蒸開始時)  
 くん蒸温度：10℃  
 くん蒸時間：3 時間  
 ガス濃度測定：くん蒸 15, 30 分後, 1, 2, 3 時間後  
 ガス排気時間：1 時間 (排気流量 6.5 L/min)

### 7.2. くん蒸操作

くん蒸試料の調製は、一般社団法人日本くん蒸技術協会の横浜研究室にて、検疫消毒手順に準じて実施した。くん蒸試料は、残存ガスを 1 時間排気した後、直ちに冷蔵便にて分析場所へ送付した。

くん蒸中は、くん蒸開始 0.25 (15 分), 0.5 (30 分), 1, 2 および 3 時間後時点で、装置内ガス濃度に加えて温度および湿度を記録した（温度および湿度はくん蒸開始直後 (0 分) にも記録）。そして、くん蒸ガス濃度とくん蒸時間の積である CT 値を  $\text{g}\cdot\text{h}/\text{m}^3$  単位で求めた。

## 8. 残留分析

### 8.1. 試料の受領と保管

くん蒸試料は、受領後直ちにその一部を採取して分析した（くん蒸 1 日後）。残りの試料は、分析場所の保管庫（10℃設定）で保管し、その 2 日後に一部を採取して分析した（くん蒸 3 日後）。さらに、くん蒸 3 日後試料でヨウ化メチルが検出されたオレンジおよびキャベツについては、試料保管を継続してくん蒸 7 日後にも同様に分析した。くん蒸試料の保管庫内の平均温度は 9.6℃（最低～最高：8.6～10.3℃）であり、平均湿度は 77%（最低～最高：68～81%）であった。

### 8.2. 試料調製

いちご、オクラ、オレンジ、ピーマンは、受領試料から無作為に約 1 kg を分取し、へたを除去した後に、包丁およびハンドチョッパーで細切して調製試料を作製した。

キウイフルーツは、受領試料から無作為に約 1 kg を分取し、そのまま包丁およびハンドチョッパーで細切して調製試料を作製した。

キャベツは、受領試料から無作為に 5 個体（4.12～4.97 kg）を取り、縦に分割した後に芯を除去し、包丁およびミキサーで細切して調製試料を作製した。

さやえんどうは、受領試料から無作為に約 1 kg を分取し、花梗を除去した後に、包丁およびハンドチョッパーで細切して調製試料を作製した。

にんにくは、受領試料から無作為に約 1 kg を分取し、外皮およびひげ根を除去した後に、ハンドチョッパーで細切して調製試料を作製した。

### 8.3. 試薬および機器

|                                             |                                                                            |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| メタノール：                                      | 残留農薬試験用（関東化学株式会社，東京都）                                                      |
| 水：                                          | PURELAB Flex System (Veolia Water Solutions & Technologies, France) で精製した水 |
| ホモジナイザー：                                    | PT3100 (KINEMATICA AG, Switzerland)                                        |
| 遠心分離機：                                      | 6000 (株式会社久保田製作所，東京都)                                                      |
| ハンドチョッパー：                                   | スティージー（上径 148 mm，底径 144 mm，高さ 120 mm，和平方レイズ株式会社，新潟県）                       |
| ミキサー：                                       | ロボクーブ R-23 (株式会社エフ・エム・アイ，東京都)                                              |
| ヘッドスペース注入口，電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (HS-GC-ECD)： | GC-ECD; 7890A (Agilent Technologies, Inc., USA),                           |

ヘッドスペース注入装置 ; 7697A Headspace Sampler (Agilent Technologies, Inc.)

データ処理装置 : ChemStation (Agilent Technologies, Inc.)

#### 8.4. 機器および装置の操作条件

##### ヘッドスペース注入装置

バイアルサイズ : 20 mL  
 バイアル平衡化 : 10 min (50°C)  
 注入時間 : 0.2 min  
 サンプルループ : 1 mL (60°C)  
 トランスファライン温度 : 70°C

##### GC-ECD

検出器 : ECD  
 注入モード : スプリット (スプリット比 5:1)  
 カラム : InertCap AQUATIC-2 (ジーエルサイエンス株式会社, 東京都),  
 内径 0.53 mm, 長さ 75 m, 膜厚 3.0 μm  
 温度 : カラム ; 30°C (1 min 保持)–10°C/min–120°C, 検出器 ; 240°C  
 ガス流量 : キャリヤー (He) ; 10 mL/min,  
 メークアップガス (N<sub>2</sub>) ; 100 mL/min  
 保持時間 : 臭化メチル (内部標準物質) ; 4.1 min, ヨウ化メチル ; 5.7 min

##### 分析値の確認測定条件 (上記と異なる条件のみ記載)

カラム : TC-WAX (ジーエルサイエンス株式会社),  
 内径 0.25 mm, 長さ 60 m, 膜厚 0.25 μm  
 温度 : カラム ; 30°C (1 min 保持)–2°C/min–90°C  
 ガス流量 : キャリヤー (He) ; 1 mL/min,  
 保持時間 : 臭化メチル (内部標準物質) ; 7.0 min, ヨウ化メチル ; 8.7 min

#### 8.5. 検量線の作成

ヨウ化メチルの分析標準物質 1 mL (2.2473 g, 比重 2.28×純度 99.0%) を, 100 mL 容メスフラスコに精秤し, メタノールで定容して 22473 mg/L の標準原液を調製した。標準原液をメタノール/水 (8:2, v/v) 混液で希釈して 224 mg/L の標準溶液を調製し, さらに同混液で希釈して 100 mg/L の標準溶液を調製した。臭化メチルの分析標準物質 1 mL を 100 mL 容メスフラスコに精秤し, メタノールで定容して 17300 mg/L の内部標準物質の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 346 mg/L の内部標準物質

溶液を調製し、さらにメタノール／水 (8:2, v/v) 混液で段階的に希釈して 1 mg/L の内部標準物質溶液を調製した。100 mg/L のヨウ化メチル標準溶液を段階的に内部標準物質溶液で希釈して、ヨウ化メチル濃度が 0.0006, 0.002, 0.01, 0.05, 0.2, 1 および 4 mg/L, 内部標準物質濃度が 1 mg/L の検量線用標準溶液を調製した。これらの検量線用標準溶液を HS-GC-ECD に注入して、データ処理装置を用いてヨウ化メチルならびに臭化メチルの各ピーク面積を測定し、横軸に濃度比、縦軸にピーク面積比をとって検量線を作成した。

## 8.6. 分析操作および定量

細切試料 20.0 g を遠心管にはかりとり、内部標準物質 (臭化メチル 100 mg/L) 溶液 1 mL, 水 2~7 mL (試料由来の水分量と合わせて、水分量が 20 g となるように調整) およびメタノール 80 mL を加え、0.5 分間摩砕抽出した。5,000×g (−5℃設定) で 15 分間遠心分離し、上澄液 5 mL を HS 用バイアルに封入した。これらの操作は、遠心分離工程を除き全て氷冷下で操作した。また、抽出用メタノールは予めドライアイスを入れて冷却して使用した。なお、無処理区および各処理区試料の分析は 2 連で実施した。

HS-GC-ECD を操作して、試験液中のヨウ化メチルおよび臭化メチルの各ピーク面積を求め、それらのピーク面積比から試料中のヨウ化メチル残留濃度を算出した。

## 8.7. 分析法の妥当性評価

適用したヨウ化メチルの残留分析法の妥当性を、以下の評価項目について確認した。

### 8.7.1. 選択性

内部標準物質の添加あり、または添加なしの各コントロール試料 2 点を分析し、クロマトグラム上のヨウ化メチルおよび内部標準物質 (臭化メチル) の保持時間に定量限界相当量の 30% を超える妨害ピークが認められないことを確認した。

### 8.7.2. 直線性 (検量線)

内部標準物質に臭化メチルを用いてヨウ化メチルの検量線を作成し、検量線の相関係数 ( $r$ ) を求めた。検量線の相関係数が 0.99 以上であることを確認することにより、直線性を評価した。

### 8.7.3. 真度および精度

オレンジ, キウイフルーツ, さやえんどう, にんにくおよびピーマンの 5 品目について、0.01 mg/kg および 0.5 mg/kg の添加濃度での 5 連分析における平均回収率および併行相対標準偏差 (RSD<sub>r</sub>) の算出結果を、次表の評価基準と比較して分析法の真度および精度を評価した。なお、検証濃度範囲を上回る実測値を検出したオレンジ, キウイフルーツ, キャベツおよびピーマンについては、高濃度添加での回収実験 (n=3) を追加実施した。

表. 真度および精度の評価基準

| 添加濃度 (mg/kg)  | 平均回収率 (%) | 併行相対標準偏差 (%) |
|---------------|-----------|--------------|
| 0.01 以下       | 60～120    | 30           |
| 0.01 超～0.1 以下 | 70～120    | 20           |
| 0.1 超～1.0 以下  | 70～110    | 15           |
| 1.0 超         | 70～110    | 10           |

#### 8.7.4. 定量限界

コントロール試料の分析結果および添加回収実験結果における選択性、真度および精度から、0.01 mg/kg 濃度での定量限界設定の可否を評価した。

#### 8.7.5. 検出限界

ヨウ化メチルの最小検出濃度 (0.0006 mg/L) のピークが明らかに検出できることを確認することにより、検出限界 0.003 mg/kg 設定の可否を評価した。

#### 8.8. 保存安定性

全ての分析試料は、直ちに分析に供したため、保存安定性は実施しなかった。なお、分析場所におけるくん蒸試料の保管期間は、通常の作物残留試験における圃場での最終散布から収穫までの期間に相当する。

#### 8.9. 精度管理

実試料の分析に際しては、分析を行う都度、無処理区試料ならびに 0.1 mg/kg 添加回収試料（内部精度管理試料）の併行分析を 1 点ずつ行った。また、実試料における分析値 2 連の変動が次表の基準を満たしていることを確認した。また、分析場所における外部精度管理状況を確認した。

#### 分析値の採用基準

| 分析値 2 連の平均値   | 採用基準                                               |
|---------------|----------------------------------------------------|
| 定量限界値の 20 倍以上 | $10\% \geq (\text{分析値の差} / \text{平均値}) \times 100$ |
| 定量限界値の 20 倍未満 | 定量限界値の 2 倍 $\geq$ 分析値の差                            |

#### 9. データ処理

各試料の測定値について平均値を算出した。また、2 連の分析値の差（レンジ：R）を算出し、平均値の算出は JIS Z8401:2019 規則 A に従った。

## 10. 結果

### 10.1. くん蒸試料の調製

ヨウ化メチル（ヨーカヒューム，有効成分 99.0%）くん蒸剤を用いていちご，オクラ，オレンジ，キウイフルーツ，キャベツ，さやえんどう，にんにくおよびピーマンの 8 品目（各 2 産地）をくん蒸して試料を調製した。ヨウ化メチルのくん蒸条件は，くん蒸温度 10℃，薬量 48.0 g/m<sup>3</sup>，収容比 0.1 kg/L または 0.12 kg/L で 3 時間くん蒸とした。くん蒸試料は，残存ガスを 1 時間排気した後，直ちに冷蔵便にて分析場所へ送付した。分析試料は，受領後直ちにその一部を採取して分析した（くん蒸 1 日後）。残りの試料は，分析場所の保管庫（10℃）で保管し，その 2 日後に一部を採取して分析した（くん蒸 3 日後）。さらに，くん蒸 3 日後試料中でヨウ化メチルが検出されたオレンジおよびキャベツについては，試料保管を継続してくん蒸 7 日後にも同様に分析した。

くん蒸条件を含む当該作物残留試験の概要を表 1 に，試験日程の詳細を表 2 に示す。くん蒸中の温湿度とガスの濃度測定結果，保管中の温湿度記録ならびに CT 値の算出結果を，くん蒸日順に取りまとめて別添の表 2 に示す。一般社団法人日本くん蒸技術協会でのくん蒸作業の写真記録を，くん蒸日順に別添の付図 1 に示す。くん蒸および保管は，試験計画書ならびに消毒基準に従い適切に実施された。

分析場所で受領した供試試料の重量情報を表 3 に示す。分析に供した作物写真および検討対象農産品の情報は，それぞれ付図 1 および付表 1 に示す。全ての分析試料は，採取後は保存せずに速やかに分析に供した。

### 10.2. 残留分析結果

くん蒸試料中のヨウ化メチル残留濃度の調査結果を，各種農産品別に表 4 に示す。各分析値は，同一試料を 2 回分析した値の平均とした。

いちごでは，くん蒸 1 日後に最高値（0.08 mg/kg）を示し，その後，減衰して 3 日後には定量限界未満となった（表 4-1）。栃木県産の無処理試料での検出値（0.03 mg/kg）については，異なるカラムおよび温度条件での再分析値（0.03 mg/kg）も同等であることを確認した。国内においていちごへのヨウ化メチルくん蒸使用は認められていないことから，当該分析値は本試験操作中（くん蒸，移送等）のコンタミネーションが疑われたが，その原因は特定できなかった。

オクラでは，くん蒸 1 日後に最高値（0.02 mg/kg）を示し，その後，減衰して 3 日後には定量限界未満となった（表 4-2）。

オレンジでは，くん蒸 1 日後に最高値（3.67 mg/kg）を示し，その後，減衰して 7 日後には定量限界未満となった（表 4-3）。オーストラリア産の無処理試料での検出値（0.04 mg/kg）については，異なるカラムおよび温度条件での再分析値（0.03 mg/kg）も同等であることを確認した。当該分析値は本試験操作中（くん蒸，移送等）のコンタミネーションが疑われたが，その原因は特定できなかった。

キウイフルーツでは、くん蒸 1 日後に最高値 (1.02 mg/kg) を示し、その後、減衰して 3 日後には定量限界未満となった (表 4-4)。

キャベツでは、くん蒸 1 日後に最高値 (0.90 mg/kg) を示し、その後、減衰して 7 日後には定量限界未満または 0.04 mg/kg となった (表 4-5)。

さやえんどうでは、くん蒸 1 日後の北海道産のみで定量限界相当の残留が認められたが、その他の分析値は定量限界未満であった (表 4-6)。

にんにくでは、くん蒸 1 日後に最高値 (0.10 mg/kg) を示し、その後、減衰して 3 日後には定量限界未満となった (表 4-7)。中国産のくん蒸 1 日後試料での 2 連の分析値は、0.06 mg/kg および定量限界未満であり、試験施設で規定する変動許容範囲外であった。同一の測定条件での再分析値も、同等であった。ヨウ化メチルは揮発性が極めて高いことから、必ずしも十分な均一試料を調製出来ないことが当該分析値変動の原因と考えられた。なお、青森県産での 2 連の分析値を含めると、不検出値 (<0.01 mg/kg) が外れ値である可能性が高いと考えられた。

ピーマンでは、くん蒸 1 日後に最高値 (1.00 mg/kg) を示し、その後、減衰して 3 日後には定量限界未満となった (表 4-8)。

### 10.3. 分析法の妥当性評価

#### 10.3.1. 分析法の原理

本試験でヨウ化メチルの残留分析に適用した HS-GC-ECD 法のフローシートを、図 1 に示す。厚生労働省通知のヨウ化メチル試験法は<sup>1)</sup>、試料を蒸留してヘキサンに捕集して GC-ECD で定量する方法である。この通知試験法は、併行分析可能な点数が蒸留装置の数に依存し迅速分析が難しい。一方、昨年度の本事業で乾燥農産品用に開発した HS-GC-ECD 法は<sup>2)</sup>、試料を含水メタノールで抽出し、遠心分離して得られた上澄液を測定するため、迅速分析が可能である。

本年度は、HS-GC-ECD を水分量の多い生鮮品に適用するために、欧州委員会の「臭素および臭素酸に対する分析法 (QuPPE-PO-Method)<sup>3)</sup>」を参照して検討を行った。その結果、メタノール抽出時に生鮮品の水分量に応じた適量の水 (2~7 mL) を加えることで、良好な分析条件を設定することが可能となった。そこで、HS-GC-ECD 法の選択性、添加試料を用いた回収率および RSDr、検量線の直線性等が、試験指針および試験施設の要求基準を満たしていることを確認し、本試験には HS-GC-ECD 法を採用した。

#### 10.3.2. 分析法の妥当性確認結果

妥当性確認は、小売店で入手したオレンジ、キウイフルーツ、さやえんどう、にんにくおよびピーマンの 5 品目で実施した。分析法の妥当性確認に供した農産品情報を付表 1-2 に示す。但し、妥当性の検証範囲 (0.01~0.5 mg/kg) を超過した残留値が、実くん蒸試料で得られた場合に実施した高濃度添加回収実験には、当該無処理試料を供した。以下に評

価項目別の確認結果を示す。

### 1) 選択性

5 品目全てのコントロール試料におけるヨウ化メチルの 2 連の分析結果は、全て定量限界未満であった (表 5-1)。また、内部標準物質 (臭化メチル) を添加していないコントロール試料のクロマトグラム上のヨウ化メチルおよび臭化メチル保持時間に定量限界相当量の 30%を超える妨害ピークは認められなかった。当該分析法の選択性に、問題は認められなかった。

### 2) 直線性

臭化メチルを内部標準物質 (1 mg/L) としたヨウ化メチルの相対面積比の直線性は、0.0006~4 mg/L (ヨウ化メチル/臭化メチル 相対濃度比 0.0006~4) の範囲で相関係数 0.99 以上と良好であった (付図 3)。

ヨウ化メチルは揮発性が高いことから、内部標準物質である臭化メチルは、抽出段階で添加した (サロゲート法)。従って、検量線範囲外となった場合に検液を希釈しての再測定が困難であることから、可能な限り広範な検量線濃度範囲に設定した。そのため、正確な定量を行うためには、測定濃度付近に限定した濃度 (3 濃度以上) での検量線による定量が必要な場合があった。

### 3) 真度

0.01 mg/kg のヨウ化メチルを添加して求めた 5 連の平均回収率は、72~88%の範囲であり、全て許容範囲内 (60~120%) であった (表 5-2)。0.5 mg/kg のヨウ化メチルを添加して求めた 5 連の平均回収率は、70~87%の範囲であり、全て許容範囲内 (70~110%) であった (表 5-3)。0.5 mg/kg 濃度を上回る残留値が得られたオレンジ、キウイフルーツ、キャベツおよびピーマンの追加回収実験での 3 連の平均回収率は、72~92%の範囲であり、全て許容範囲内 (70~110%) であった (表 5-4)。

### 4) 精度

3 連または 5 連のヨウ化メチルの回収率から求めた RSDr は 11%以下であり、全て各添加濃度における許容範囲内であった (表 5-2~5-4)。

### 5) 定量限界 (LOQ)

ヨウ化メチルの 0.01 mg/kg 添加における真度および精度が許容範囲内 (表 5-2) であったことから、分析対象物質に設定可能な LOQ は 0.01 mg/kg とした。また、ヨウ化メチルの最低検出濃度 0.0006 mg/L のピークが明瞭に検出されたことにより、検出限界は 0.003 mg/kg とした (付図 2)。

表. 定量限界

| 定量限界相当濃度<br>(mg/L) | 試料採取量<br>(g) | 最終液量<br>(mL) | 定量限界<br>(mg/kg) |
|--------------------|--------------|--------------|-----------------|
| 0.002              | 20           | 100          | 0.01            |

全分析試料でいずれも同じ値

以上のように、全ての項目の評価結果は試験指針に示される許容範囲内であり、今回の調査対象である生鮮品を代表する 5 品目におけるヨウ化メチルの分析法の妥当性を実証した。

### 10.3.3. 分析時間

HS-GC-ECD 測定を除く、ヨウ化メチル分析法は 1 時間以内に熟練した分析者は 6 検体の分析が可能であった。

### 10.4. 精度管理結果

HS-GC-ECD 法では、再測定および再分析が出来ないことから、全ての試料の分析は 2 連で実施した。2 連の分析値の差が 8.9 項の基準範囲外となった場合は、再測定で分析値を確認した (10.2 項参照)。

内部精度管理試料の分析結果は、使用したいちご無添加試料で 0.03 mg/kg 検出する事例があった。同日に分析したオクラやピーマンの無処理試料は不検出であり、別途分析した同試料 (無処理試料, n=2) も同様に検出していたことから、分析操作中での汚染ではなく、当該試料が何らかの原因でヨウ化メチルに汚染されていたものと考えられた。そのため、回収率は検出濃度を差し引いて算出し、118%と規定を満たしており、問題ないと判断した。その他の分析日の試料については、回収率 70%以上で、且つ、無添加試料の分析結果は全て定量限界未満で、問題は認められなかった (表 6)。また、試験施設における外部精度管理状況に問題がないことを確認した。

### 10.5. 検討事項

ヨウ化メチルくん蒸したオレンジ試料において、均質化処理に用いた調製器具 (ハンディチョッパー, ミキサー) の違いによる臭化メチル分析値の比較結果を表 7 に示す。

5 連で分析したオレンジの平均分析値は、ハンディチョッパーで均質化した試料では 2.94 mg/kg, ミキサーで均質化した試料では 1.83 mg/kg であり、ハンディーショッパーの場合よりも、ミキサーを使用した試料では約 40%低い値となった、一方、各分析値の RSD はハンディチョッパーでは 6.0%, ミキサーでは 5.0%であり、分析値のバラツキに

は大きな差は認められなかった。そのため、ハンディチョッパーによる均質化を基本とした。ミキサーにより分析値が低値となった要因としては、試料が激しく攪拌されることや摩擦やモーターによる熱の影響と推察した。なお、残留性調査において、キャベツ試料は5個体採取した時点で、4 kg以上の重量があったため、ハンディチョッパーでは試料調製に時間を要することから、ミキサーによる均質化を実施した。ミキサーの稼働時間は1分程度とし、その間の試料温度の上昇幅は平均 2.9℃であり、残留性評価に影響がないよう配慮した。

## 10.6. 文献調査

ヨウ化メチルを飼料用植物に使用した際に、家畜の安全性担保のために利用可能な情報入手を目的として、米国において文献調査を実施した。しかしながら、ヨウ化メチルの米国内での登録は失効しており、その各種製剤はイチゴ栽培を中心とした果樹・果菜の土壌処理用途であったことから、飼料作物での残留性、家畜残留および代謝試験データは見当たらなかった。従って、同剤を飼料作物に適用し、残留が認められる場合には、家畜代謝試験および家畜残留試験成績が安全性評価時に必要となる。但し、多くの輸入飼料作物は、粉碎混和、圧ペンおよび圧搾等の加工を経て家畜飼料として消費されることから、加工調理試験によりヨウ化メチルの家畜への暴露が無いことを確認することで、人への間接的な健康影響も無いことを科学的に説明することは可能と考えられる。LANDIS INTERNATIONAL R & D MANAGEMENT 社の調査レポートを、その概要の和訳と共に別添2に示す。

## 11. 考察

くん蒸1日後時点では、さやえんどうの1産地を除き、供試8品目全てで残留ヨウ化メチルが検出された。残留濃度が最も高かったのは、精油成分を含む果皮を有し、果肉は酸性であるオレンジであった。くん蒸3日後時点では、残留ヨウ化メチルは減衰し、オレンジとキャベツを除く、6品目で定量限界未満となった。くん蒸7日後時点でのオレンジおよびキャベツでは、残留ヨウ化メチルはさらに減衰し、1産地のキャベツで 0.04 mg/kg 検出されたが、その他3試料は定量限界未満となった。結球葉菜類であるキャベツでの残留ヨウ化メチルの減衰傾向が比較的緩やかであった理由としては、くん蒸ガスが内部まで到達し易いことが推察された。

本年度の生鮮品におけるヨウ化メチル残留濃度の減衰傾向には、供試農産品の形状に応じた違いも認められた。しかしながら、既往の乾燥品における調査結果<sup>2)</sup>と比較した場合、明らかにヨウ化メチルの残留レベルは低く、その減衰も迅速であった。従って、各種の生鮮品は、麦類、豆類などの乾燥品とは異なる農産品グループとして残留性を評価する必要性が示唆された。生鮮品を乾燥品とは異なる一つの大きなグループとした上で、各種生鮮品を、それらの残留傾向をくん蒸から無残留となる期間を目安として、さらに詳細に分類

した結果を次表に示す。

表. 生鮮品グループ内の残留傾向の分類

| 無残留確認までの期間 | 供試作物                                                                       |
|------------|----------------------------------------------------------------------------|
| くん蒸 3 日後   | いちご (果実), キウイフルーツ (果実),<br>オクラ (果菜), ピーマン (果菜),<br>さやえんどう (豆類), にんにく (鱗茎類) |
| 7 日後       | オレンジ (柑橘類)                                                                 |
| 7 日以降      | キャベツ (結球葉菜)                                                                |

ヨウ化メチルの残留性に影響する主な要因としては、農産品の水分量が考えられた。なお、本年度の生鮮品におけるヨウ化メチル残留濃度の減衰傾向と、既往の乾燥品における調査結果との比較では、くん蒸および保管中の温度条件が異なることに注意する必要がある（昨年度は 5℃と 35℃の 2 温度条件で調査）。

## 12. 結論

8 品目の生鮮品を、くん蒸温度 10℃および収容比 0.1 kg/L または 0.12 kg/L で、薬量 48.0 g/m<sup>3</sup> のヨウ化メチルで 3 時間くん蒸し、くん蒸試料中のヨウ化メチル残留濃度を調査した。その結果、くん蒸 1 日後においては、何れの生鮮品においてもヨウ化メチルの残留が認められたが、試料中のヨウ化メチルはその後速やかに減衰し、くん蒸 3 日後には 6 品目で定量限界未満となった。くん蒸 1 日後において、調査対象中で最もヨウ化メチルの残留が高かったのはオレンジであり、くん蒸 7 日後においてもヨウ化メチルの残留が認められたのはキャベツであった。

本年度の生鮮品におけるヨウ化メチル残留濃度の減衰傾向には、供試農産品の形状に応じた違いも認められた。しかしながら、既往の乾燥品における調査結果と比較した場合、明らかに生鮮品でのヨウ化メチル残留レベルは低く、その減衰も迅速であった。従って、各種の生鮮品は、麦類、豆類などの乾燥品とは異なる農産品グループとして残留性を評価する必要性が示唆された。

また、生鮮品を乾燥品とは異なる一つの大きなグループとした上で、各種生鮮品を、それらの残留傾向をくん蒸から無残留となる期間をもとに分類した結果、オレンジ (柑橘類) とキャベツ (結球葉菜類) については、その他の生鮮品とは異なる残留性を持つと考えられた。

### 13. 予見することができなかった試験の信頼性に影響を及ぼす疑いのある事態および試験計画書に従わなかったこと

本事業では、5～100 L のくん蒸装置を使用して収容比が 0.1 kg/L となるよう試料量を調整してくん蒸することとしていた。しかし、キャベツのくん蒸装置について、分析に必要な個数（15 個以上）を確保しつつ、収容比が 0.1 kg/L となるよう調整するためには、くん蒸装置の容量が 100 L では足りなかったため、農林水産省消費・安全局植物防疫課と協議の上、250 L のくん蒸装置を使用した。また、キャベツ（神奈川県産）のくん蒸において、くん蒸装置に入れる試料量を誤認しており、収容比が 0.12 kg/L であることがくん蒸後に判明したことについて、農林水産省消費・安全局植物防疫課と協議の上、収容比が 0.12 kg/L であっても、キャベツの残留傾向のグループ化に与える影響は認められなかったことから、当該分析データを有効なものとして取り扱った。いずれも、本事業目的である「試験を行っていない農産品についても形状や成分等からヨウ化メチルの残留量及び減衰傾向を推定できるよう、ヨウ化メチルの残留及び減衰傾向の類似性に基づく複数の農産物のグループを作成する」ために必要な知見の取得に与える影響はなかった。

上記を除き、試験期間中に予見することができなかった試験の信頼性に影響を及ぼす疑いのある事態および試験計画書に従わなかったことは認められなかった。

### 14. 参考資料

- 1) 食品、添加物等の規格基準（昭和 34 年厚生省告示第 370 号）に規定する試験法：  
[https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou\\_iryou/shokuhin/zanryu/zanryu3/siken.html#sankou](https://www.mhlw.go.jp/stf/seisakunitsuite/bunya/kenkou_iryou/shokuhin/zanryu/zanryu3/siken.html#sankou)（2021 年 6 月 25 日閲覧）。
- 2) 令和 3 年度 植物検疫に係る臭化メチルくん蒸の代替薬剤開発委託事業「ヨウ化メチルくん蒸農産品における残留性調査」事業報告書（一般残留農薬研究所，2022年3月，試験番号：IET 21-1017）
- 3) “Quick Method for the Analysis of Numerous Highly Polar Pesticides in Food Involving Extraction with Acidified Methanol and LC-MS/MS Measurement (QuPPE-PO-Method)”：欧州委員会ホームページ（2020年11月2日閲覧）  
[https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth\\_QuPPE\\_PO\\_V11\(1\).pdf](https://www.eurl-pesticides.eu/userfiles/file/EurlSRM/meth_QuPPE_PO_V11(1).pdf)

### 抽出

- ↓ 細切試料 20 g を遠心管に採取
- ↓ +水 2 mL (オレンジ, キウイフルーツ 3 mL, にんにく 7 mL)
- ↓ +メタノール 80 mL
- ↓ +内部標準物質溶液 (臭化メチル 100 mg/L) 1 mL
- ↓ 30 秒間磨砕抽出

### 遠心分離

- ↓ 遠心分離 ( $5000 \times g$ ,  $-5^{\circ}\text{C}$ , 15 分間)
- ↓ 上澄み 5 mL を窒素ガスで満たしたヘッドスペース用バイアルに封入
- ↓ ※ 全ての分析は氷浴中で操作し, 抽出用メタノールは予め $-30^{\circ}\text{C}$ 以下に冷却したものを使用

### 定量 (HS-GC-ECD)

### 図 1. 分析法のフローシート

表 1. 作物残留試験の概要

|                      |                                                                                                              |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 試験施設名                | 一般財団法人残留農薬研究所 化学部                                                                                            |
| 試験責任者                | 飯島 和昭                                                                                                        |
| 被験物質名<br>剤 型         | ヨウ化メチル (ヨーカヒューム)<br>くん蒸剤                                                                                     |
| 有効成分の化学名,<br>含有率     | methyl iodide, 99.0%                                                                                         |
| 分析対象物質               | 有効成分：同上                                                                                                      |
| 供試農作物<br>分析部位        | いちご (果実), オクラ (果実), オレンジ (果実), キウイフルーツ (果実), キャベツ (葉球), さやえんどう (さや), にんにく (鱗茎), ピーマン (果実)                    |
| 分析法の要旨               | 試料を含水メタノールで抽出し、遠心分離した後、その上澄液の一部を HS-GC-ECD で定量した。<br>定量限界；各 0.01 mg/kg<br>平均回収率；70～92% (添加濃度；0.01～5 mg/kg)   |
| 試験委託者                | 農林水産省 消費・安全局 植物防疫課                                                                                           |
| 使用目的                 | 検疫消毒                                                                                                         |
| 被験物質の使用条件；使用量および使用方法 | くん蒸 3 時間, 薬量 48.0 g/m <sup>3</sup> , くん蒸温度 10℃,<br>収容比：0.1 kg/L または 0.12 kg/L (キャベツ・神奈川県産のみ),<br>残存ガス排気 1 時間 |
| くん蒸施設名               | 一般社団法人日本くん蒸技術協会                                                                                              |
| 分析施設名                | 一般財団法人残留農薬研究所                                                                                                |

表 2. 試験日程の詳細

表 2-1. いちご

| 産 地<br>(品 種)   | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|----------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 茨城県<br>(とちおとめ) | 2022/11/20     | 0        | —        | 2022/11/21    | 2022/11/22    |
|                | 11/21          | 1        | 1        | 11/22         | 11/22         |
|                |                | 1        | 3        | 11/22         | 11/24         |
| 栃木県<br>(とちあいか) | 2022/11/15     | 0        | —        | 2022/11/16    | 2022/11/16    |
|                | 11/15          | 1        | 1        | 11/16         | 11/16         |
|                |                | 1        | 3        | 11/16         | 11/18         |

表 2-2. オクラ

| 産 地<br>(品 種)    | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|-----------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 沖縄県<br>(不明)     | 2022/11/1      | 0        | —        | 2022/11/2     | 2022/11/2     |
|                 | 11/1           | 1        | 1        | 11/2          | 11/2          |
|                 |                | 1        | 3        | 11/2          | 11/4          |
| フィリピン<br>(ひざかり) | 2022/11/15     | 0        | —        | 2022/11/16    | 2022/11/16    |
|                 | 11/15          | 1        | 1        | 11/16         | 11/16         |
|                 |                | 1        | 3        | 11/16         | 11/18         |

表 2-3. オレンジ

| 産 地<br>(品 種)      | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|-------------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| オーストラリア<br>(ネーブル) | 2022/11/8      | 0        | —        | 2022/11/9     | 2022/11/9     |
|                   | 11/8           | 1        | 1        | 11/9          | 11/9          |
|                   |                | 1        | 3        | 11/9          | 11/11         |
|                   |                | 1        | 7        | 11/9          | 11/15         |
| 南アフリカ<br>(ネーブル)   | 2022/11/20     | 0        | —        | 2022/11/21    | 2022/11/22    |
|                   | 11/21          | 1        | 1        | 11/22         | 11/22         |
|                   |                | 1        | 3        | 11/22         | 11/24         |
|                   |                | 1        | 7        | 11/22         | 11/28         |

表 2. 試験日程の詳細 (続き)

表 2-4. キウイフルーツ

| 産 地<br>(品 種)         | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|----------------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 福島県<br>(ヘイワード)       | 2022/11/8      | 0        | —        | 2022/11/9     | 2022/11/9     |
|                      | 11/8           | 1        | 1        | 11/9          | 11/9          |
|                      |                | 1        | 3        | 11/9          | 11/11         |
| ニュージーランド<br>(サンゴールド) | 2022/11/20     | 0        | —        | 2022/11/21    | 2022/11/22    |
|                      | 11/21          | 1        | 1        | 11/22         | 11/22         |
|                      |                | 1        | 3        | 11/22         | 11/24         |

表 2-5. キャベツ

| 産 地<br>(品 種)      | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|-------------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 茨城県<br>(不明)       | 2022/11/15     | 0        | —        | 2022/11/16    | 2022/11/16    |
|                   | 11/15          | 1        | 1        | 11/16         | 11/16         |
|                   |                | 1        | 3        | 11/16         | 11/18         |
|                   |                | 1        | 7        | 11/16         | 11/22         |
| 神奈川県<br>(グリーンスター) | 2022/11/8      | 0        | —        | 2022/11/9     | 2022/11/9     |
|                   | 11/8           | 1        | 1        | 11/9          | 11/9          |
|                   |                | 1        | 3        | 11/9          | 11/11         |
|                   |                | 1        | 7        | 11/9          | 11/15         |

表 2-6. さやえんどう

| 産 地<br>(品 種)      | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|-------------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 北海道<br>(不明)       | 2022/11/1      | 0        | —        | 2022/11/2     | 2022/11/2     |
|                   | 11/1           | 1        | 1        | 11/2          | 11/2          |
|                   |                | 1        | 3        | 11/2          | 11/4          |
| 愛知県<br>(キヌサヤエンドウ) | 2022/11/8      | 0        | —        | 2022/11/9     | 2022/11/9     |
|                   | 11/8           | 1        | 1        | 11/9          | 11/9          |
|                   |                | 1        | 3        | 11/9          | 11/11         |

表 2. 試験日程の詳細 (続き)

表 2-7. にんにく

| 産 地<br>(品 種) | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|--------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 青森県          | 2022/11/1      | 0        | —        | 2022/11/2     | 2022/11/2     |
| (不明)         | 11/1           | 1        | 1        | 11/2          | 11/2          |
|              |                | 1        | 3        | 11/2          | 11/4          |
| 中国           | 2022/11/20     | 0        | —        | 2022/11/21    | 2022/11/22    |
| (不明)         | 11/21          | 1        | 1        | 11/22         | 11/22         |
|              |                | 1        | 3        | 11/22         | 11/24         |

表 2-8. ピーマン

| 産 地<br>(品 種) | 処理・発送<br>年 月 日 | 処理<br>回数 | 経過<br>日数 | 試料受領<br>年 月 日 | 試料分析<br>年 月 日 |
|--------------|----------------|----------|----------|---------------|---------------|
| 茨城県          | 2022/11/1      | 0        | —        | 2022/11/2     | 2022/11/2     |
| (不明)         | 11/1           | 1        | 1        | 11/2          | 11/2          |
|              |                | 1        | 3        | 11/2          | 11/4          |
| 高知県          | 2022/11/15     | 0        | —        | 2022/11/16    | 2022/11/16    |
| (不明)         | 11/15          | 1        | 1        | 11/16         | 11/16         |
|              |                | 1        | 3        | 11/16         | 11/18         |

表 3. 試料重量表

| 農産品<br>産地 | 処理<br>回数 | 平均重量<br>(g/個) | 総平均重量<br>(g/個) | 送付量 <sup>a</sup><br>(kg) |
|-----------|----------|---------------|----------------|--------------------------|
| いちご       | 0        | 28.2          | 26.3           | 1.27 [45]                |
| 茨城県       | 1        | 24.4          |                | 3.03 [124]               |
| いちご       | 0        | 31.8          | 30.8           | 1.08 [34]                |
| 栃木県       | 1        | 29.8          |                | 3.04 [102]               |
| オクラ       | 0        | 10.1          | 10.0           | 1.05 [104]               |
| 沖縄県       | 1        | 9.93          |                | 3.03 [305]               |
| オクラ       | 0        | 8.47          | 8.58           | 1.22 [144]               |
| フィリピン     | 1        | 8.69          |                | 3.04 [350]               |
| オレンジ      | 0        | 244           | 245            | 1.22 [5]                 |
| オーストラリア   | 1        | 245           |                | 4.41 [18]                |
| オレンジ      | 0        | 215           | 214            | 1.29 [6]                 |
| 南アフリカ     | 1        | 212           |                | 3.81 [18]                |
| キウイフルーツ   | 0        | 104           | 104            | 1.04 [10]                |
| 福島県       | 1        | 104           |                | 3.03 [29]                |
| キウイフルーツ   | 0        | 119           | 121            | 1.43 [12]                |
| ニュージーランド  | 1        | 122           |                | 3.04 [25]                |
| キャベツ      | 0        | 807           | 890            | 2.42 [3]                 |
| 茨城県       | 1        | 972           |                | 17.5 [18]                |
| キャベツ      | 0        | 940           | 945            | 2.82 [3]                 |
| 神奈川県      | 1        | 950           |                | 17.1 [18]                |
| さやえんどう    | 0        | 2.09          | 2.12           | 1.01 [484]               |
| 北海道       | 1        | 2.15          |                | 3.01 [1399]              |
| さやえんどう    | 0        | 1.76          | 1.75           | 1.03 [585]               |
| 愛知県       | 1        | 1.74          |                | 3.03 [1738]              |

<sup>a</sup> [ ] 内は個数

表 3. 試料重量表 (続き)

| 農産品<br>産地 | 処理<br>回数 | 平均重量<br>(g/個) | 総平均重量<br>(g/個) | 送付量 <sup>a</sup><br>(kg) |
|-----------|----------|---------------|----------------|--------------------------|
| にんにく      | 0        | 105           | 103            | 1.05 [10]                |
| 青森県       | 1        | 101           |                | 3.02 [30]                |
| にんにく      | 0        | 66.0          | 65.4           | 1.32 [20]                |
| 中国        | 1        | 64.7          |                | 3.04 [47]                |
| ピーマン      | 0        | 30.6          | 31.3           | 1.07 [35]                |
| 茨城県       | 1        | 32.0          |                | 3.04 [95]                |
| ピーマン      | 0        | 36.9          | 36.6           | 1.18 [32]                |
| 高知県       | 1        | 36.2          |                | 3.04 [84]                |

<sup>a</sup> [ ] 内は個数

表 4. ヨウ化メチルの分析結果

表 4-1. いちご

| 産地   | 分析値 (mg/kg) |       |      |                  | 残存率              |
|------|-------------|-------|------|------------------|------------------|
| 経過日数 | 分析値①        | 分析値②  | R    | 平均値 <sup>a</sup> | (%) <sup>b</sup> |
| 茨城県  |             |       |      |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            |                  |
| 1 日後 | 0.02,       | 0.02  | 0.00 | 0.02             | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | <50              |
| 栃木県  |             |       |      |                  |                  |
| 無処理  | 0.03,       | 0.03  | 0.00 | 0.03             |                  |
| 1 日後 | 0.09,       | 0.08  | 0.01 | 0.08             | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | <13              |

備考：試料は採取後，保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出    <sup>b</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 4-2. オクラ

| 産地<br>経過日数 | 分析値 (mg/kg) |       |      |                  | 残存率<br>(%) <sup>b</sup> |
|------------|-------------|-------|------|------------------|-------------------------|
|            | 分析値①        | 分析値②  | R    | 平均値 <sup>a</sup> |                         |
| 沖縄県        |             |       |      |                  |                         |
| 無処理        | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            |                         |
| 1 日後       | 0.02,       | 0.01  | 0.01 | 0.02             | 100                     |
| 3 日後       | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | <50                     |
| フィリピン      |             |       |      |                  |                         |
| 無処理        | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            |                         |
| 1 日後       | 0.03,       | 0.02  | 0.01 | 0.02             | 100                     |
| 3 日後       | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | <50                     |

備考：試料は採取後，保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出    <sup>b</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 4. ヨウ化メチルの分析結果 (続き)

表 4-3. オレンジ

| 産地      | 分析値 (mg/kg) |       |                |                  | 残存率              |
|---------|-------------|-------|----------------|------------------|------------------|
| 経過日数    | 分析値①        | 分析値②  | R <sup>a</sup> | 平均値 <sup>b</sup> | (%) <sup>c</sup> |
| オーストラリア |             |       |                |                  |                  |
| 無処理     | 0.04,       | 0.03  | 0.01           | 0.04             |                  |
| 1 日後    | 3.83,       | 3.51  | 0.32 (9)       | 3.67             | 100              |
| 3 日後    | 0.14,       | 0.13  | 0.01           | 0.14             | 4                |
| 7 日後    | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <1               |
| 南アフリカ   |             |       |                |                  |                  |
| 無処理     | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後    | 2.84,       | 2.59  | 0.25 (9)       | 2.72             | 100              |
| 3 日後    | 0.19,       | 0.18  | 0.01           | 0.18             | 7                |
| 7 日後    | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <1               |

備考：試料は採取後、保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup>( )内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した変動係数

変動係数 = (分析値の差／平均値) × 100

<sup>b</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出    <sup>c</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 4-4. キウイフルーツ

| 産地       | 分析値 (mg/kg) |       |                |                  | 残存率              |
|----------|-------------|-------|----------------|------------------|------------------|
| 経過日数     | 分析値①        | 分析値②  | R <sup>a</sup> | 平均値 <sup>b</sup> | (%) <sup>c</sup> |
| 福島県      |             |       |                |                  |                  |
| 無処理      | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後     | 1.02,       | 1.01  | 0.01 (1)       | 1.02             | 100              |
| 3 日後     | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <1               |
| ニュージーランド |             |       |                |                  |                  |
| 無処理      | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後     | 0.43,       | 0.40  | 0.03 (7)       | 0.42             | 100              |
| 3 日後     | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <2               |

備考：試料は採取後、保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup>( )内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した変動係数

変動係数 = (分析値の差／平均値) × 100

<sup>b</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出    <sup>c</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 4. ヨウ化メチルの分析結果 (続き)

表 4-5. キャベツ

| 産地   | 分析値 (mg/kg) |       |                |                  | 残存率              |
|------|-------------|-------|----------------|------------------|------------------|
| 経過日数 | 分析値①        | 分析値②  | R <sup>a</sup> | 平均値 <sup>b</sup> | (%) <sup>c</sup> |
| 茨城県  |             |       |                |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後 | 0.91,       | 0.90  | 0.01 (1)       | 0.90             | 100              |
| 3 日後 | 0.05,       | 0.05  | 0.00           | 0.05             | 6                |
| 7 日後 | 0.04,       | 0.03  | 0.01           | 0.04             | 4                |
| 神奈川県 |             |       |                |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後 | 0.52,       | 0.49  | 0.03 (6)       | 0.50             | 100              |
| 3 日後 | 0.04,       | 0.04  | 0.00           | 0.04             | 8                |
| 7 日後 | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <2               |

備考：試料は採取後，保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup>( )内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した変動係数

変動係数 = (分析値の差／平均値) × 100

<sup>b</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出    <sup>c</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 4-6. さやえんどう

| 産地   | 分析値 (mg/kg) |       |      |                  | 残存率              |
|------|-------------|-------|------|------------------|------------------|
| 経過日数 | 分析値①        | 分析値②  | R    | 平均値 <sup>a</sup> | (%) <sup>b</sup> |
| 北海道  |             |       |      |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            |                  |
| 1 日後 | 0.01,       | 0.01  | 0.00 | 0.01             | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | <100             |
| 愛知県  |             |       |      |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            |                  |
| 1 日後 | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | —                |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01 | —    | <0.01            | —                |

備考：試料は採取後，保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出    <sup>b</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 4. ヨウ化メチルの分析結果 (続き)

表 4-7. にんにく

| 産地   | 分析値 (mg/kg) |                    |      |                   | 残存率              |
|------|-------------|--------------------|------|-------------------|------------------|
| 経過日数 | 分析値①        | 分析値②               | R    | 平均値 <sup>a</sup>  | (%) <sup>b</sup> |
| 青森県  |             |                    |      |                   |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01              | —    | <0.01             |                  |
| 1 日後 | 0.10,       | 0.09               | 0.01 | 0.10              | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01              | —    | <0.01             | <10              |
| 中国   |             |                    |      |                   |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01              | —    | <0.01             |                  |
| 1 日後 | 0.06,       | <0.01 <sup>b</sup> | —    | 0.04 <sup>c</sup> | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01              | —    | <0.01             | <25              |

備考：試料は採取後，保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出<sup>b</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率<sup>c</sup> 定量限界相当残留として平均値を算出（再測定値も同値）

表 4-8. ピーマン

| 産地   | 分析値 (mg/kg) |       |                |                  | 残存率              |
|------|-------------|-------|----------------|------------------|------------------|
| 経過日数 | 分析値①        | 分析値②  | R <sup>a</sup> | 平均値 <sup>b</sup> | (%) <sup>c</sup> |
| 茨城県  |             |       |                |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後 | 0.39,       | 0.36  | 0.03 (8)       | 0.38             | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <3               |
| 高知県  |             |       |                |                  |                  |
| 無処理  | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            |                  |
| 1 日後 | 1.03,       | 0.98  | 0.05 (5)       | 1.00             | 100              |
| 3 日後 | <0.01,      | <0.01 | —              | <0.01            | <1               |

備考：試料は採取後，保存せずに直ちに分析

<sup>a</sup> ( )内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した変動係数

変動係数 = (分析値の差 / 平均値) × 100

<sup>b</sup> JIS Z8401-2019 規則 A に従い算出<sup>c</sup> 処理 1 日後試料の分析値に対する比率

表 5. 分析法の妥当性確認結果

表 5-1. 選択性の確認

|         | 分析値 (mg/kg) |       |   |       |
|---------|-------------|-------|---|-------|
|         | 分析値①        | 分析値②  | R | 平均値   |
| オレンジ    | <0.01,      | <0.01 | — | <0.01 |
| キウイフルーツ | <0.01,      | <0.01 | — | <0.01 |
| さやえんどう  | <0.01,      | <0.01 | — | <0.01 |
| にんにく    | <0.01,      | <0.01 | — | <0.01 |
| ピーマン    | <0.01,      | <0.01 | — | <0.01 |

表 5-2. 回収実験 (定量限界添加)

|         | 添加濃度<br>(mg/kg) | 回収率<br>(%)          | 平均回収率<br>(%) | SD  | RSDr<br>(%) |
|---------|-----------------|---------------------|--------------|-----|-------------|
| オレンジ    | 0.01            | 101, 90, 86, 85, 76 | 88           | 9.1 | 10          |
| キウイフルーツ | 0.01            | 88, 85, 80, 78, 68  | 80           | 7.7 | 10          |
| さやえんどう  | 0.01            | 77, 73, 70, 70, 70  | 72           | 3.1 | 4           |
| にんにく    | 0.01            | 87, 80, 74, 71, 67  | 76           | 7.9 | 10          |
| ピーマン    | 0.01            | 83, 79, 78, 70, 63  | 75           | 8.0 | 11          |

表 5-3. 回収実験 (0.5 mg/kg 添加)

|         | 添加濃度<br>(mg/kg) | 回収率<br>(%)         | 平均回収率<br>(%) | SD  | RSDr<br>(%) |
|---------|-----------------|--------------------|--------------|-----|-------------|
| オレンジ    | 0.5             | 84, 83, 81, 79, 77 | 81           | 2.9 | 4           |
| キウイフルーツ | 0.5             | 75, 73, 72, 72, 64 | 71           | 4.2 | 6           |
| さやえんどう  | 0.5             | 71, 71, 71, 69, 68 | 70           | 1.4 | 2           |
| にんにく    | 0.5             | 92, 84, 80, 80, 78 | 83           | 5.6 | 7           |
| ピーマン    | 0.5             | 90, 88, 88, 86, 84 | 87           | 2.3 | 3           |

表 5-4. 追加回収実験 (高濃度添加)

| 作物      | 添加濃度<br>(mg/kg) | 回収率<br>(%) | 平均回収率<br>(%) | SD  | RSDr<br>(%) |
|---------|-----------------|------------|--------------|-----|-------------|
| オレンジ    | 5.0             | 95, 90, 90 | 92           | 2.9 | 3           |
| キウイフルーツ | 2.0             | 73, 72, 70 | 72           | 1.5 | 2           |
| キャベツ    | 2.0             | 85, 83, 81 | 83           | 2.0 | 2           |
| ピーマン    | 2.0             | 73, 72, 71 | 72           | 1.0 | 1           |

SD : 標準偏差    RSDr : 併行相対標準偏差

表 6. 内部精度管理試料の分析結果

| 分析日 <sup>a</sup> | 回収率<br>(%)       | 無添加試料の<br>分析値 (mg/kg) | 使用した<br>無添加試料 |
|------------------|------------------|-----------------------|---------------|
| 2022/11/2        | 71               | <0.01                 | オクラ (沖縄県)     |
| 2022/11/4        | 79               | <0.01                 | にんにく (青森県)    |
| 2022/11/9        | 87               | <0.01                 | キャベツ (神奈川県)   |
| 2022/11/11       | 102              | <0.01                 | さやえんどう (愛知県)  |
| 2022/11/15       | 70               | <0.01                 | キャベツ (神奈川県)   |
| 2022/11/16       | 108 <sup>b</sup> | 0.03                  | いちご (栃木県)     |
| 2022/11/18       | 71               | <0.01                 | オクラ (フィリピン)   |
| 2022/11/22       | 118              | <0.01                 | いちご (茨城県)     |
| 2022/11/24       | 71               | <0.01                 | オレンジ (南アフリカ)  |
| 2022/11/28       | 114              | <0.01                 | オレンジ (南アフリカ)  |

回収試料の添加濃度 0.1 mg/kg

<sup>a</sup> 抽出日を記載

<sup>b</sup> 無添加試料の検出値を差し引いて算出

表 7. 試料均質化方法の比較結果

| 調製器具        | ハンディチョッパー | ミキサー |
|-------------|-----------|------|
| 分析値 (mg/kg) | 3.22      | 1.99 |
|             | 3.02      | 1.83 |
|             | 2.89      | 1.81 |
|             | 2.79      | 1.80 |
|             | 2.77      | 1.74 |
| 平均値 (mg/kg) | 2.94      | 1.83 |
| SD (mg/kg)  | 0.19      | 0.09 |
| RSD (%)     | 6.0       | 5.0  |

供試試料：下記条件でくん蒸処理したオレンジを縮分して，各調製器具で均質化したもの

くん蒸モデル装置： アクリル製真空デシケーター，12 L 容（外寸; 300×222×360 mm，  
内寸; 260×180×260 mm，アズワン VL 型，東京都），  
ガス測定用モニターFI-8000，N86KT.18 循環・排気用コンプレッサー装着

収容比： 0.1（試料1.22 kg/12.2 L）

くん蒸温度： 20±2℃（くん蒸開始時）

投薬量： 48.0 g/m<sup>3</sup>（循環注入方式，ヨウ化メチル原液 261 μLを注入）

くん蒸時間： 3時間

ガス排気速度： 2 L/min

ガス排気時間： 1時間

付図 1. 作物写真

いちご（茨城県，くん蒸試料の一部）



いちご（栃木県，くん蒸試料の一部）



付図 1. 作物写真 (続き)

オクラ (沖縄県, くん蒸試料の一部)



オクラ (フィリピン, くん蒸試料の一部)



付図 1. 作物写真 (続き)

オレンジ (オーストラリア, くん蒸試料の一部)



オレンジ (南アフリカ, くん蒸試料の一部)

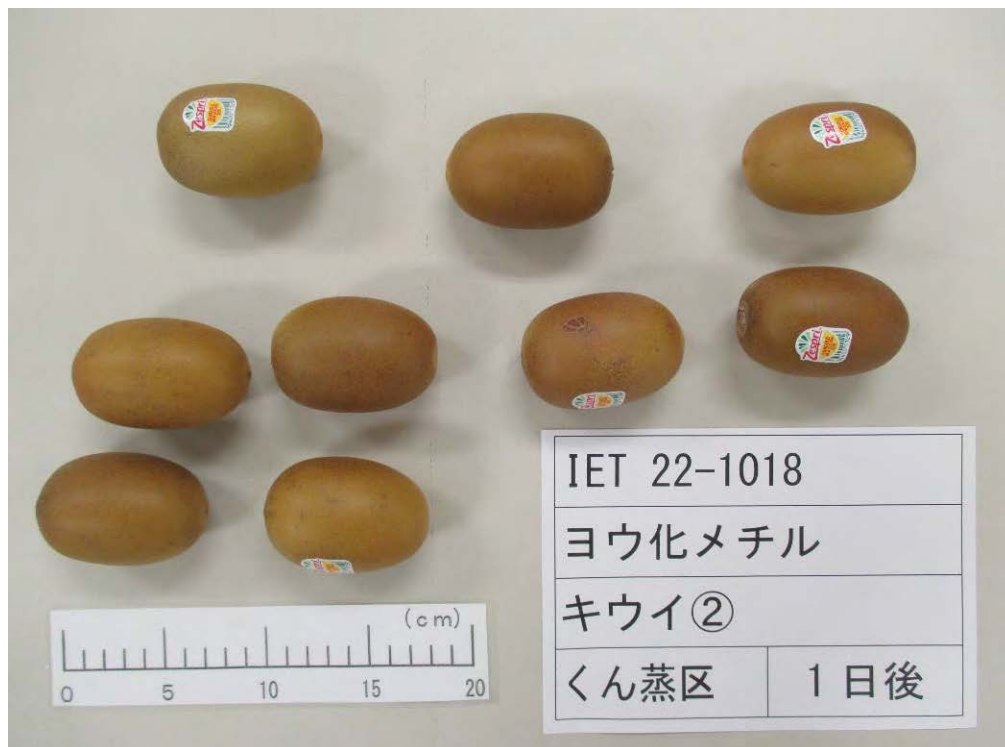


## 付図 1. 作物写真 (続き)

キウイフルーツ (福島県, くん蒸試料の一部)



キウイフルーツ (ニュージーランド, くん蒸試料の一部)



付図 1. 作物写真 (続き)

キャベツ (茨城県, くん蒸試料の一部)



キャベツ (神奈川県, くん蒸試料の一部)



付図 1. 作物写真 (続き)

さやえんどう (北海道, くん蒸試料の一部)



さやえんどう (愛知県, くん蒸試料の一部)



付図 1. 作物写真 (続き)

にんにく (青森県, くん蒸試料の一部)



にんにく (中国, くん蒸試料の一部)



付図 1. 作物写真 (続き)

ピーマン (茨城県, くん蒸試料の一部)



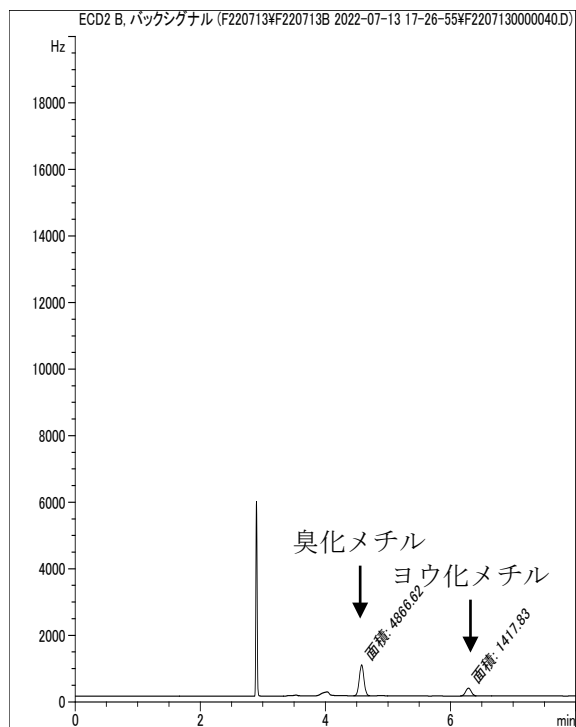
ピーマン (高知県, くん蒸試料の一部)



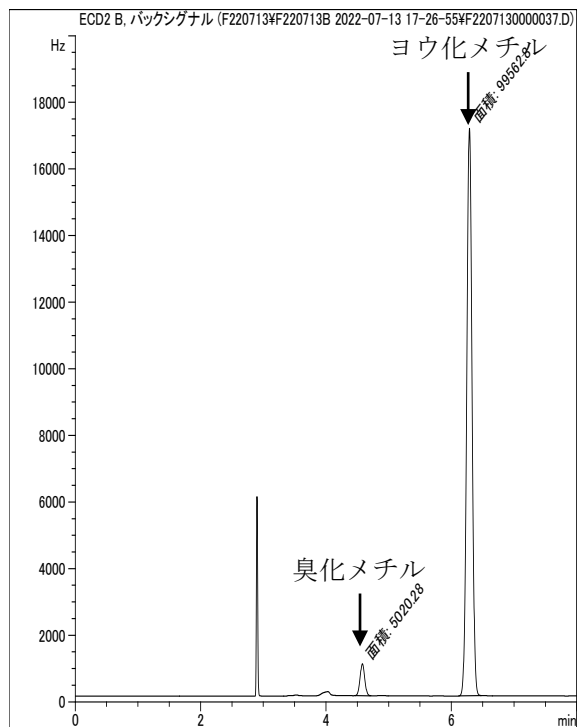
## 付図 2. クロマトグラムの一例

## 付図 2-1. 標準品のクロマトグラム

ヨウ化メチル 0.002 mg/L (定量限界相当濃度)  
臭化メチル 1 mg/L

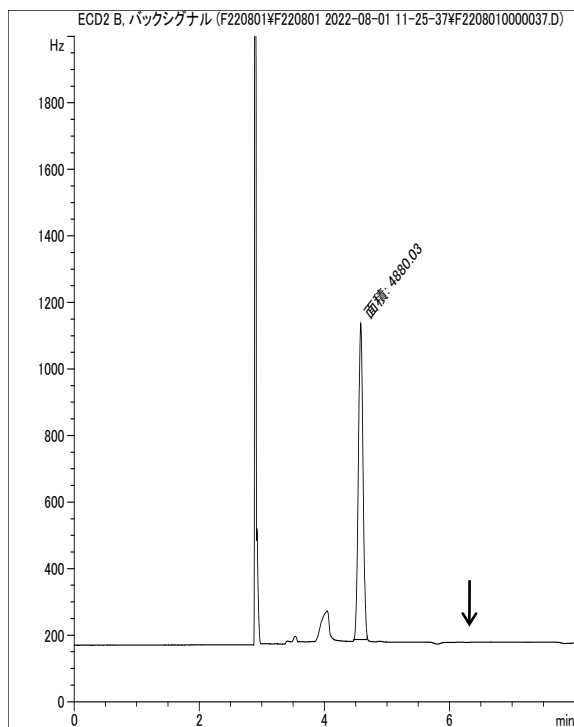


ヨウ化メチル 0.2 mg/L  
臭化メチル 1 mg/L

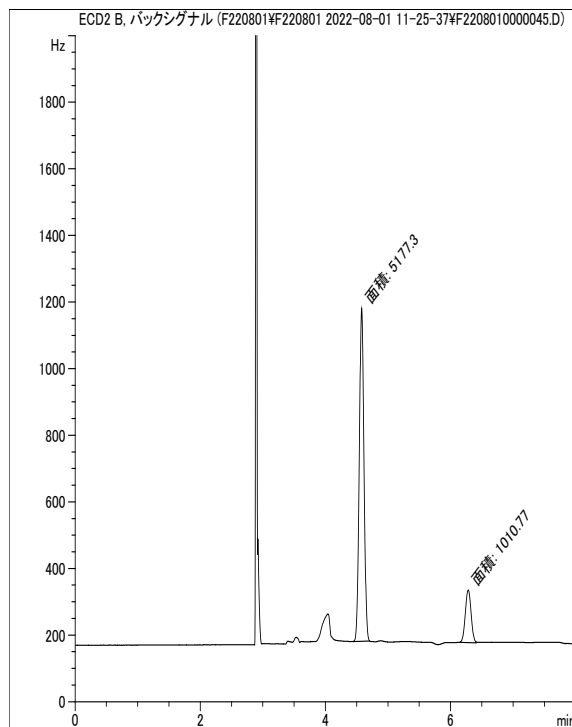


## 付図 2-2. 回収率のクロマトグラム

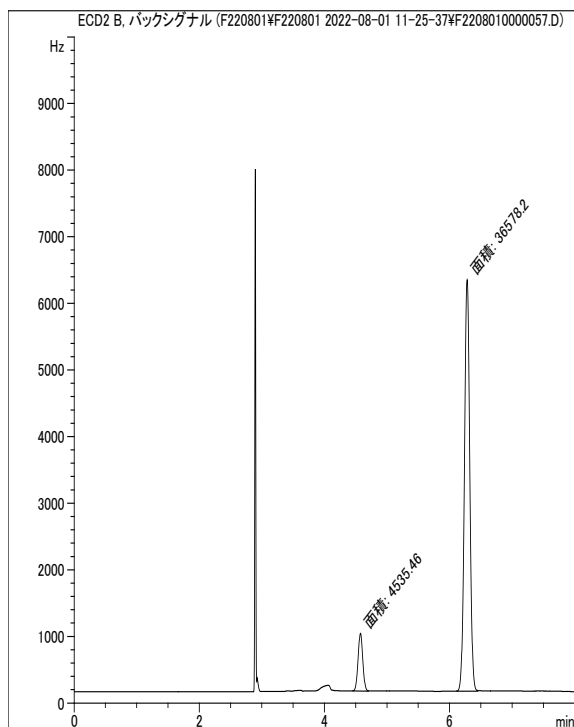
オレンジ 無添加



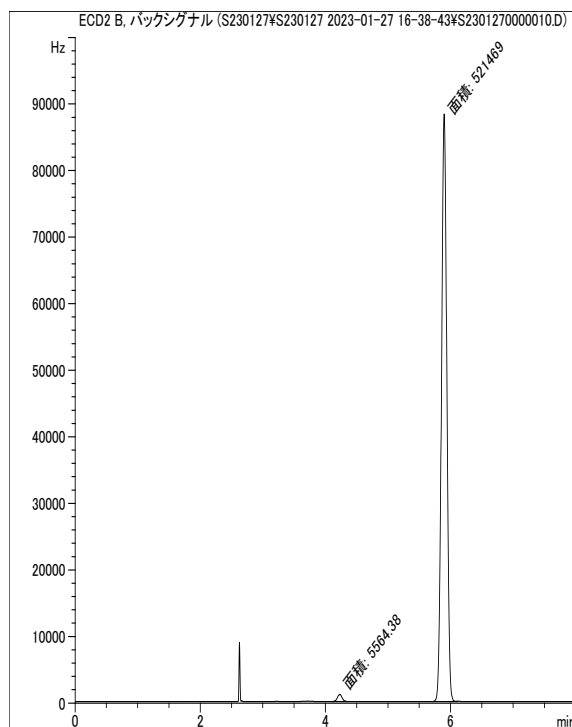
オレンジ 0.01 mg/kg 添加



オレンジ 0.5 mg/kg 添加

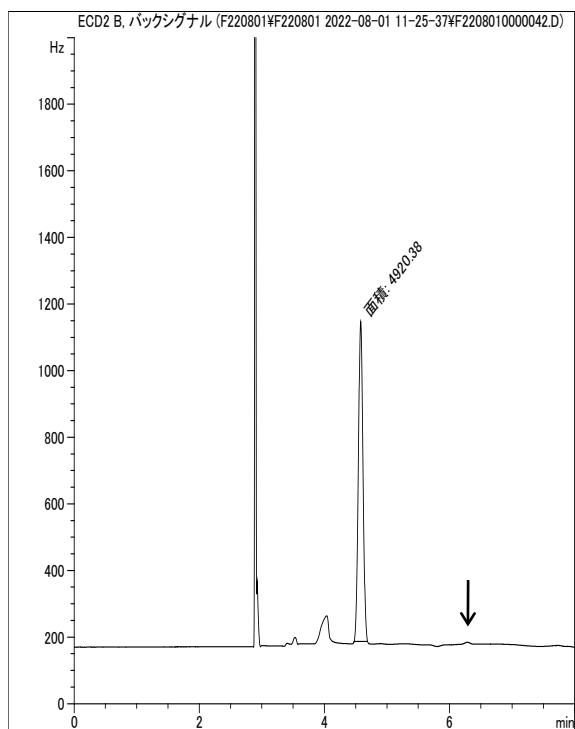


オレンジ 5 mg/kg 添加

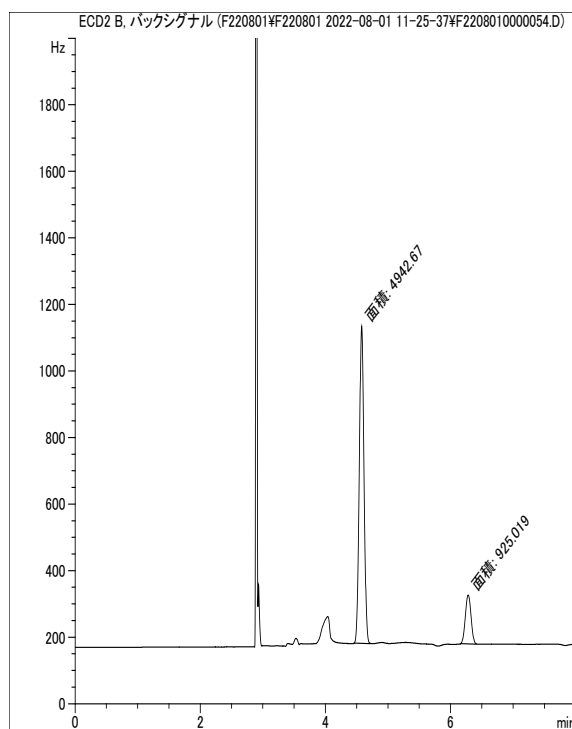


## 付図 2-2. 回収率のクロマトグラム (続き)

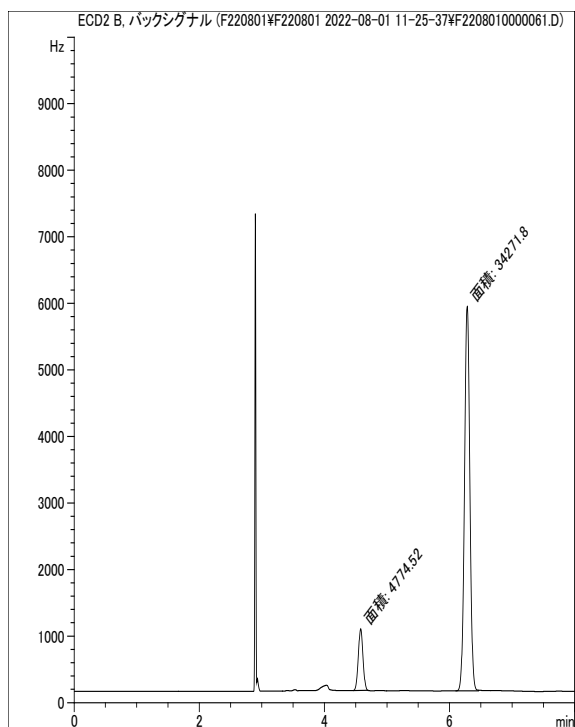
キウイフルーツ 無添加



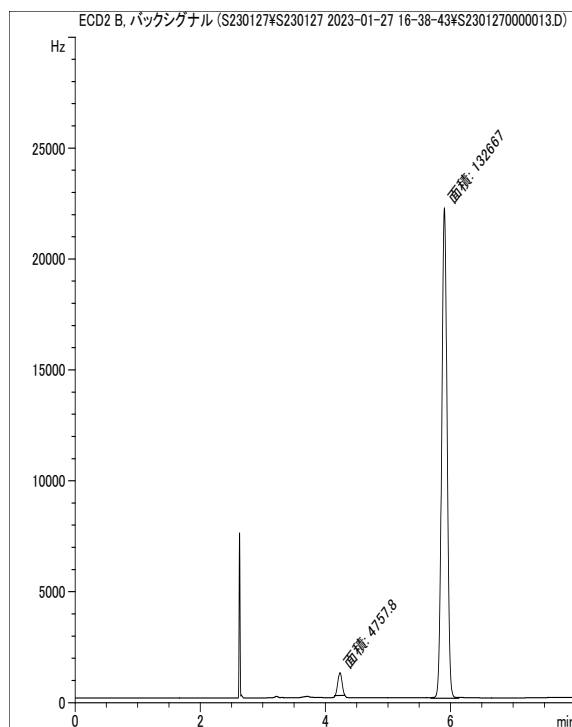
キウイフルーツ 0.01 mg/kg 添加



キウイフルーツ 0.5 mg/kg 添加

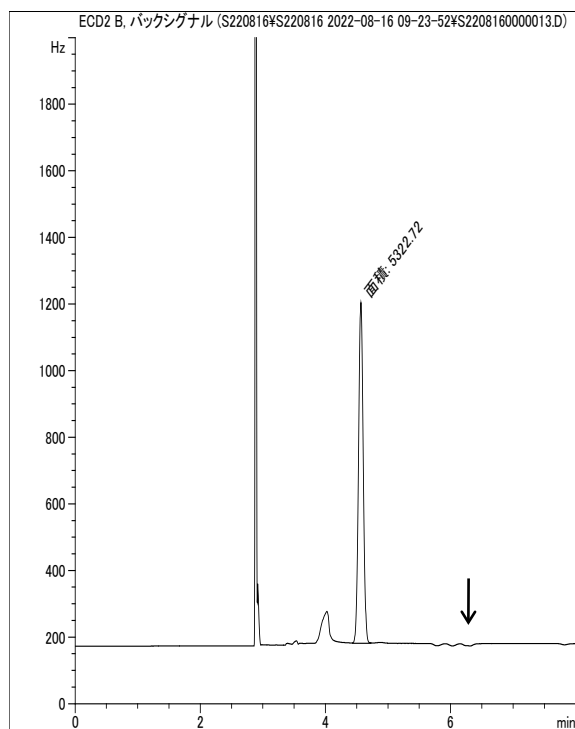


キウイフルーツ 2 mg/kg 添加

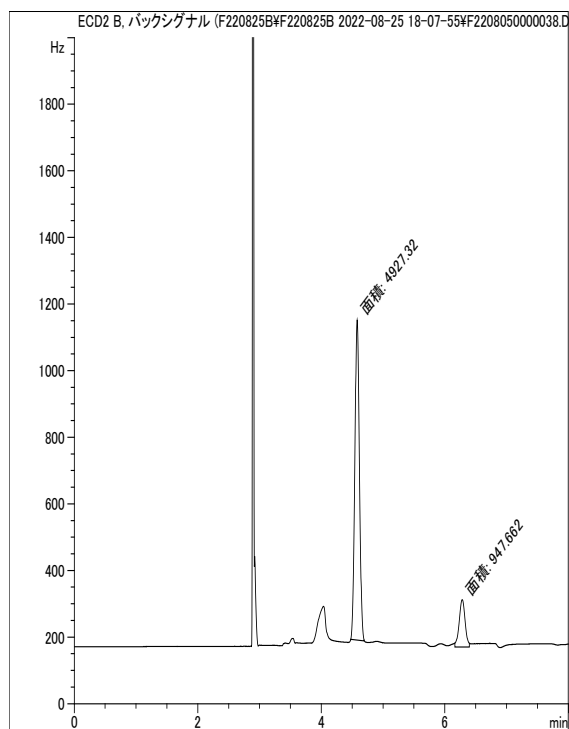


## 付図 2-2. 回収率のクロマトグラム (続き)

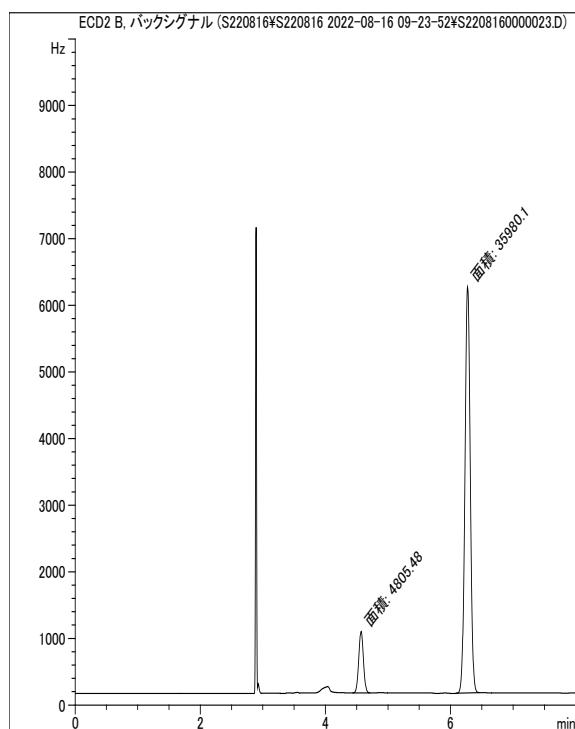
さやえんどう 無添加



さやえんどう 0.01 mg/kg 添加

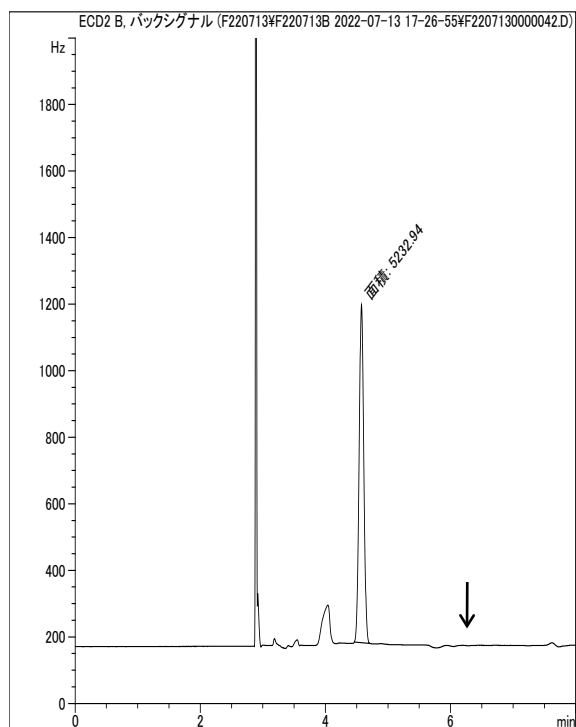


さやえんどう 0.5 mg/kg 添加

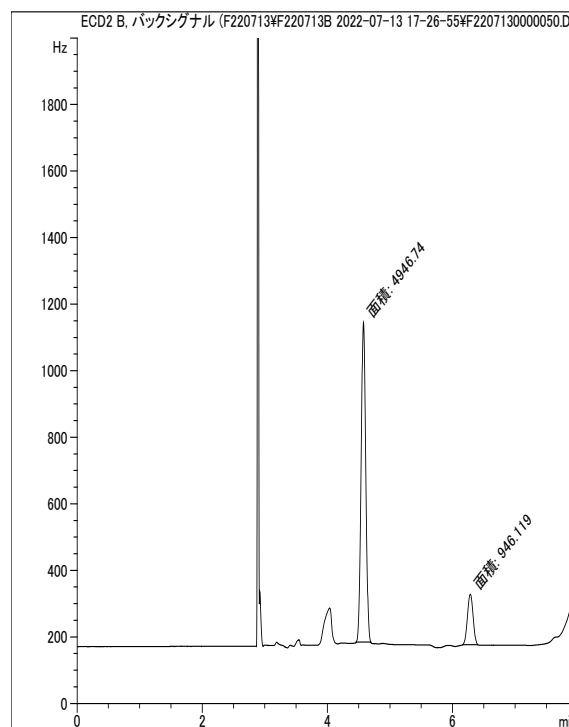


## 付図 2-2. 回収率のクロマトグラム (続き)

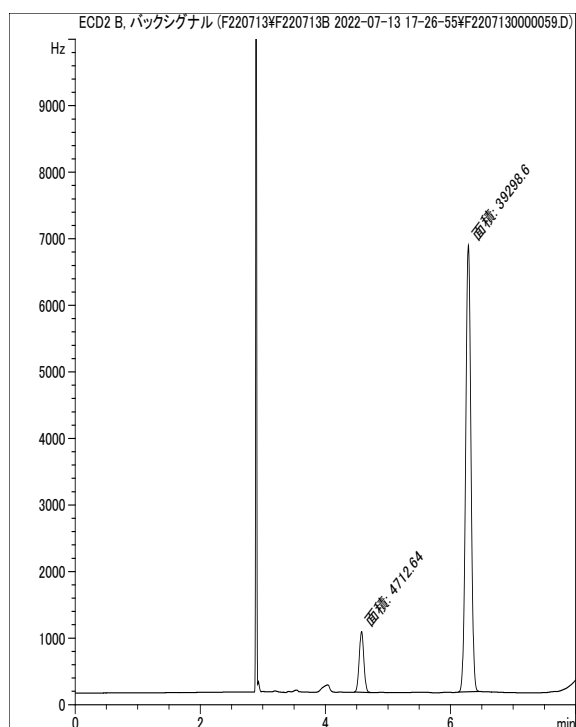
にんにく 無添加



にんにく 0.01 mg/kg 添加

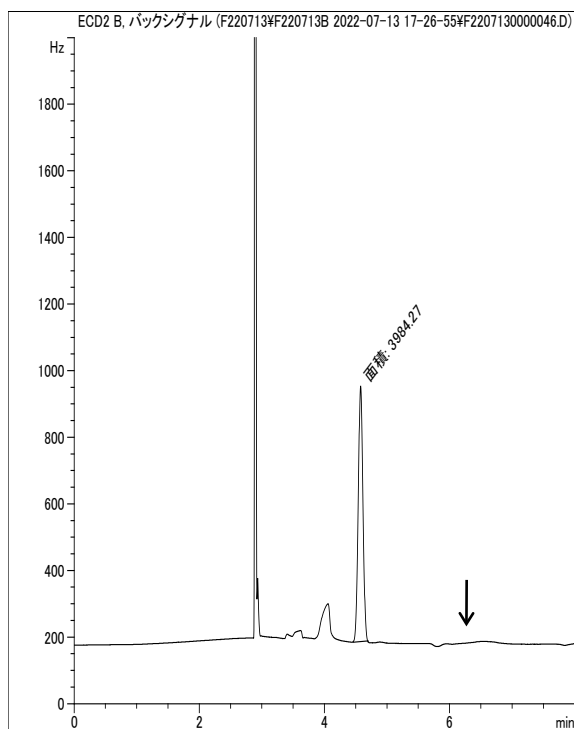


にんにく 0.5 mg/kg 添加

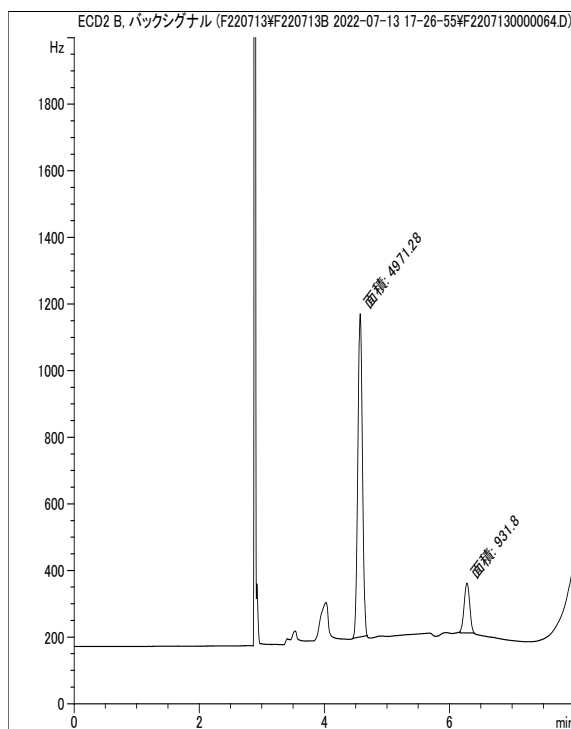


## 付図 2-2. 回収率のクロマトグラム (続き)

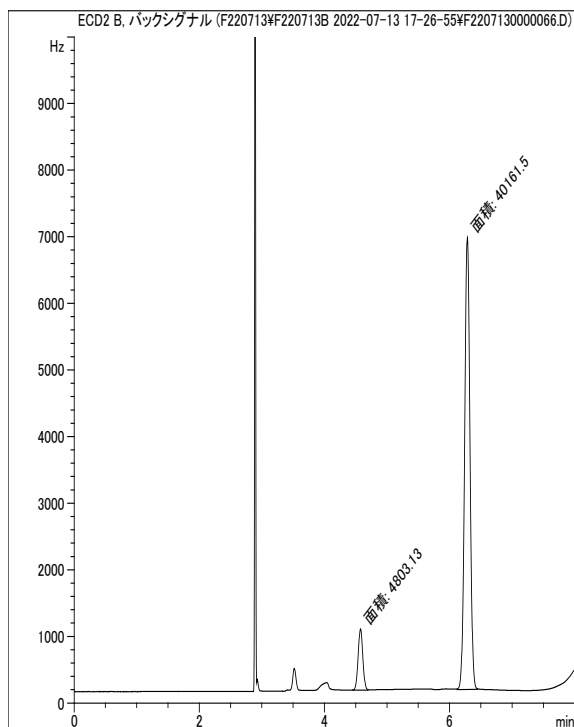
ピーマン 無添加



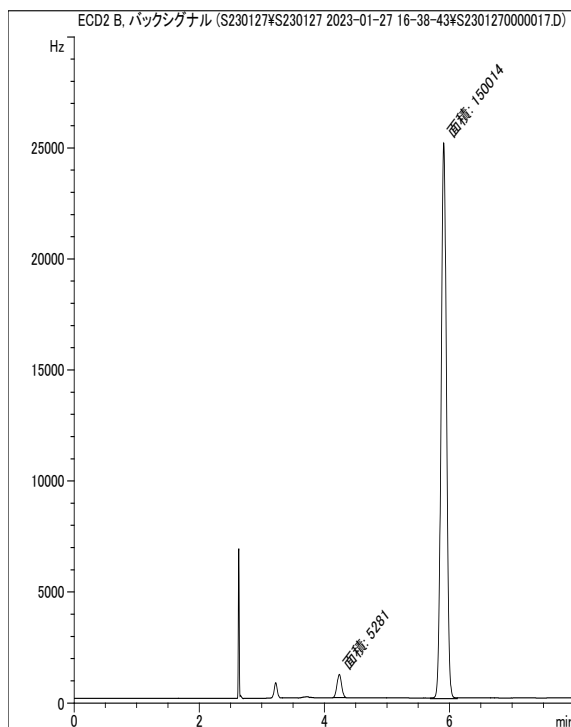
ピーマン 0.01 mg/kg 添加



ピーマン 0.5 mg/kg 添加

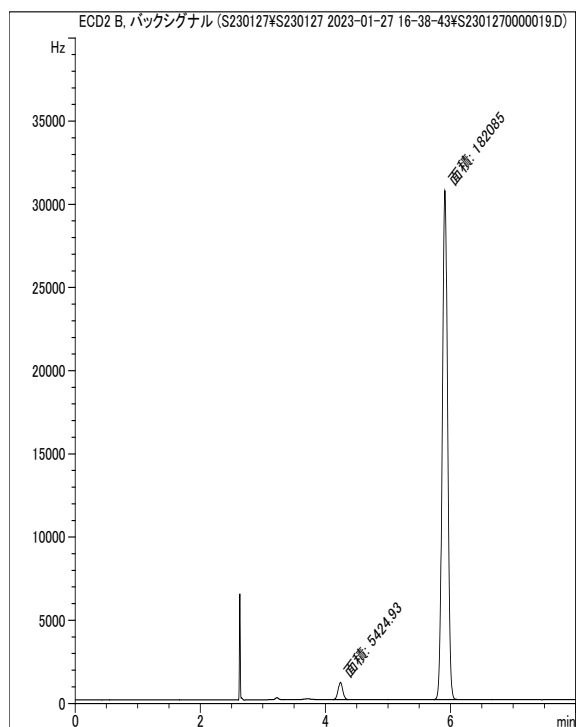


ピーマン 2 mg/kg 添加



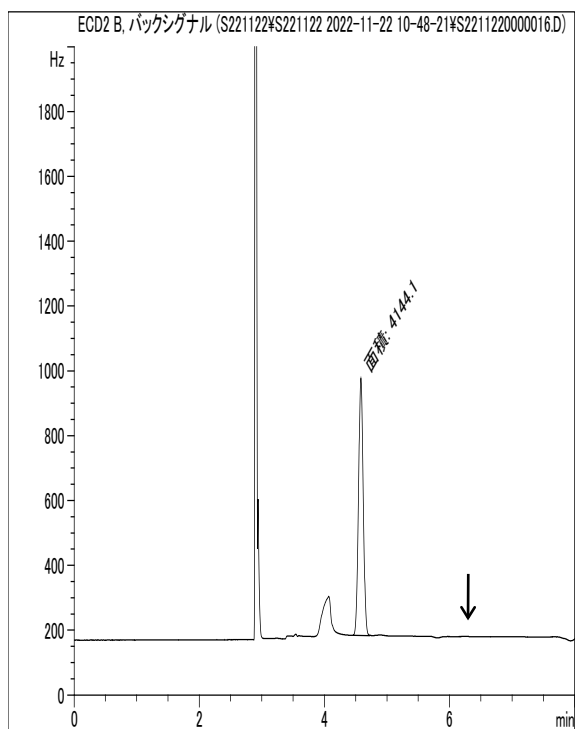
付図 2-2. 回収率のクロマトグラム (続き)

キャベツ 2 mg/kg 添加

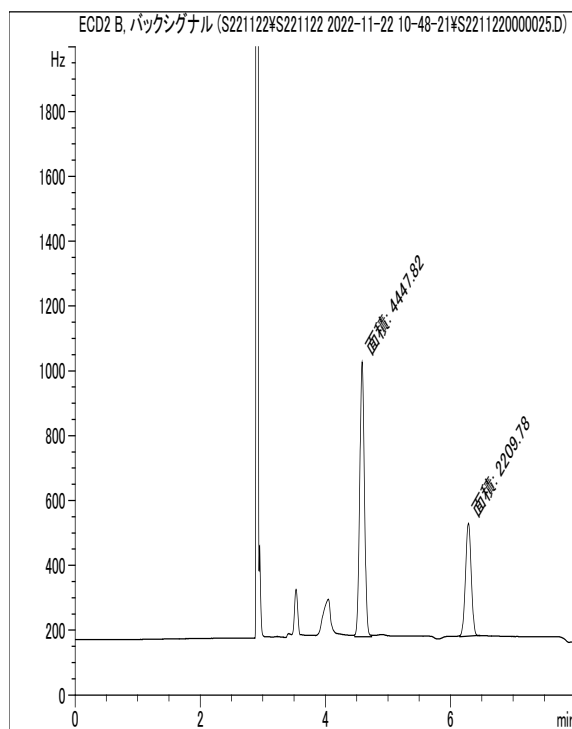


## 付図 2-3. いちごのクロマトグラム

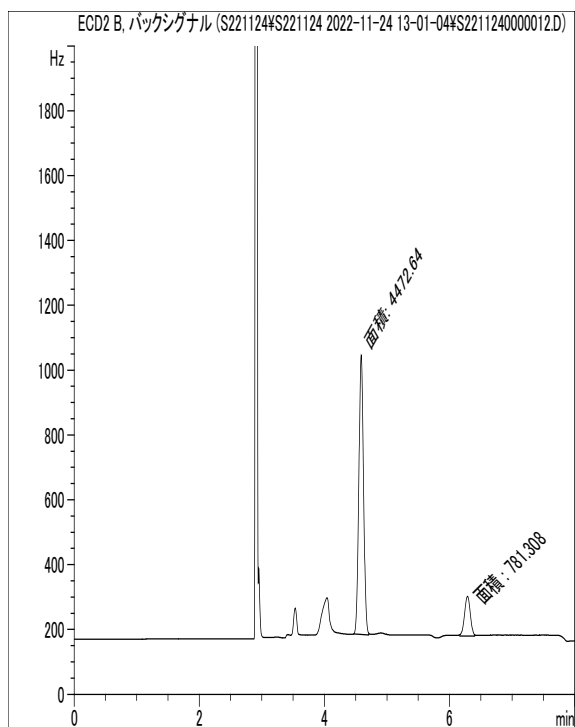
茨城県 無処理



茨城県 くん蒸処理 1 日後

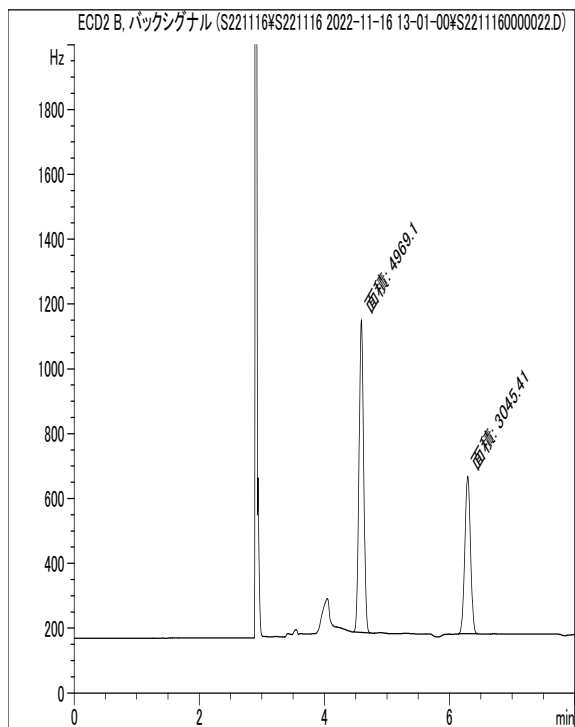


茨城県 くん蒸処理 3 日後

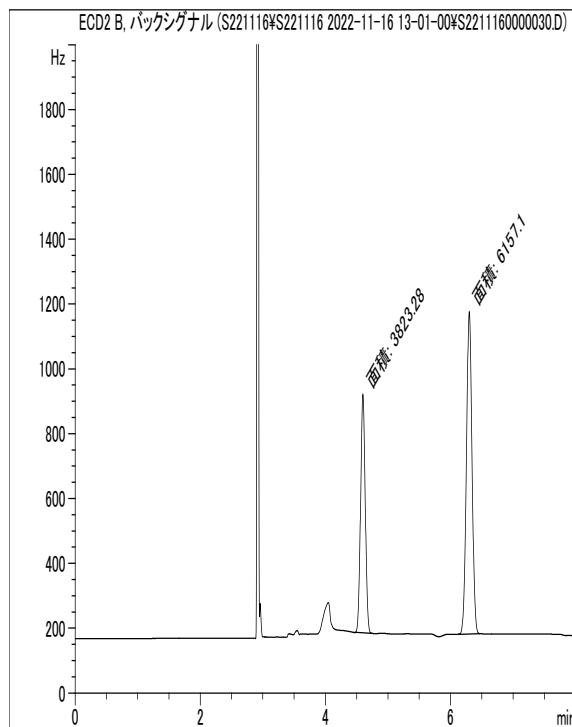


## 付図 2-3. いちごのクロマトグラム (続き)

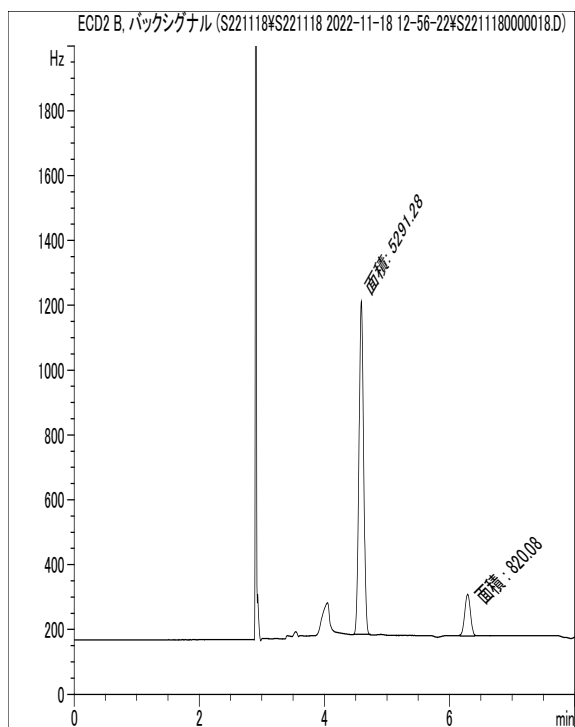
栃木県 無処理



栃木県 くん蒸処理 1 日後

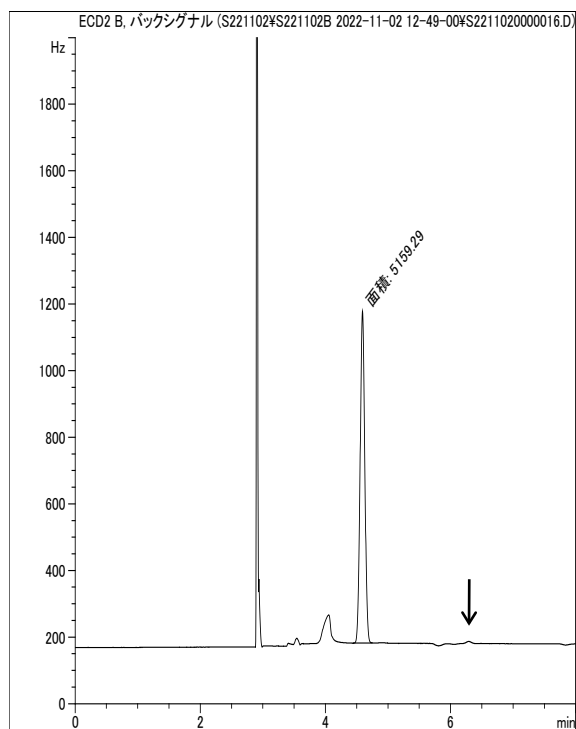


栃木県 くん蒸処理 3 日後

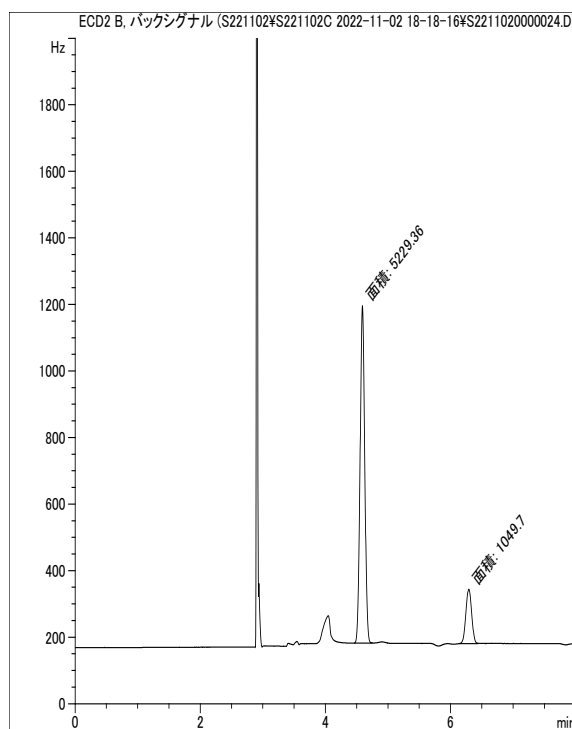


## 付図 2-4. オクラのクロマトグラム

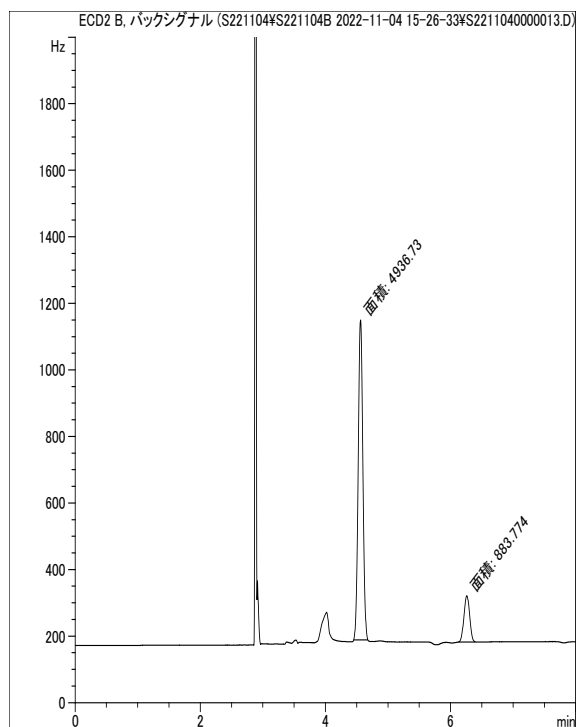
沖縄県 無処理



沖縄県 くん蒸処理 1 日後

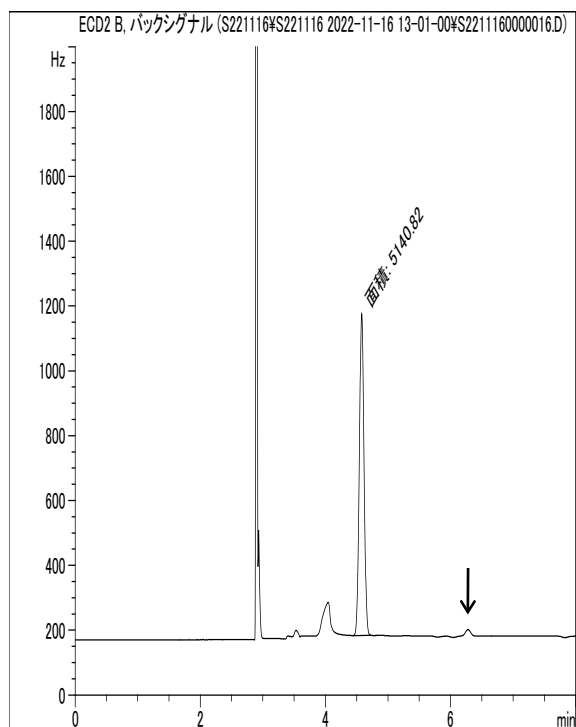


沖縄県 くん蒸処理 3 日後

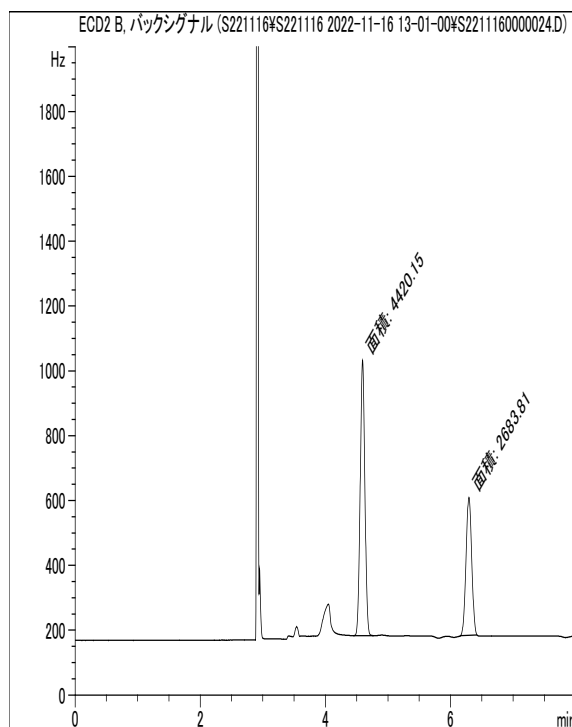


## 付図 2-4. オクラのクロマトグラム (続き)

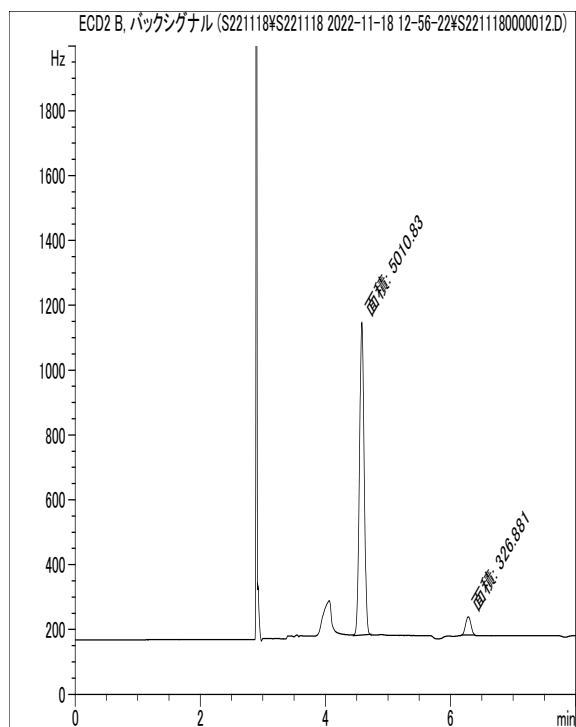
フィリピン 無処理



フィリピン くん蒸処理 1 日後

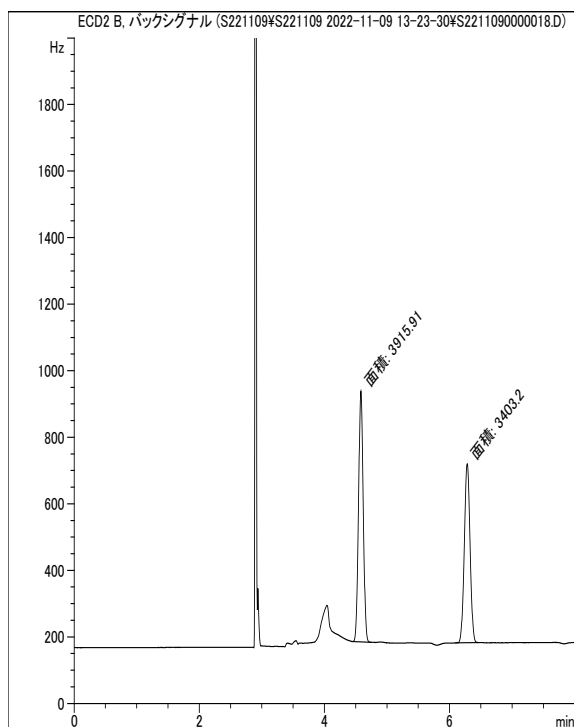


フィリピン くん蒸処理 3 日後

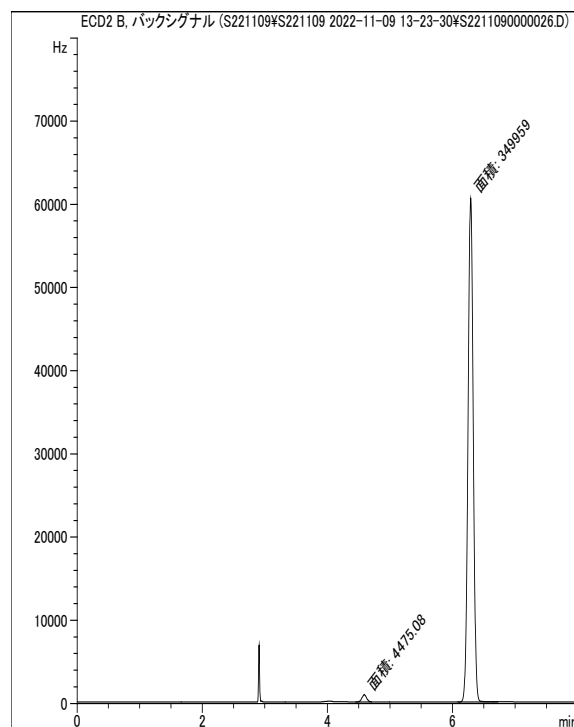


## 付図 2-5. オレンジのクロマトグラム

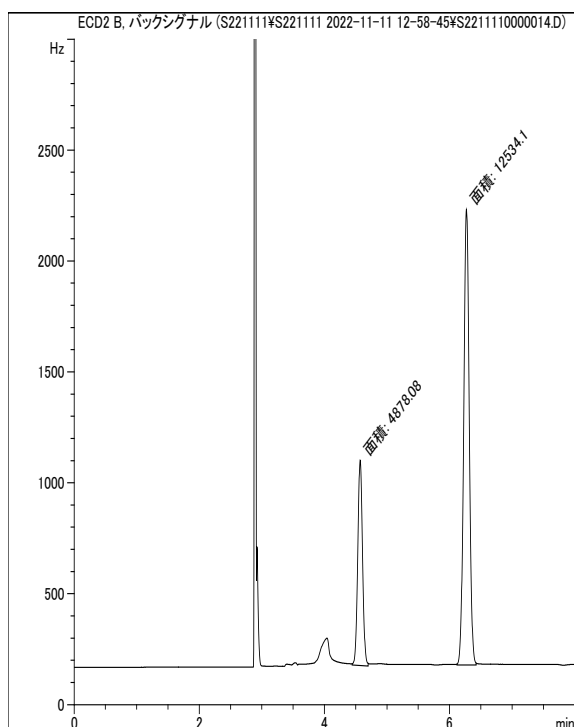
オーストラリア 無処理



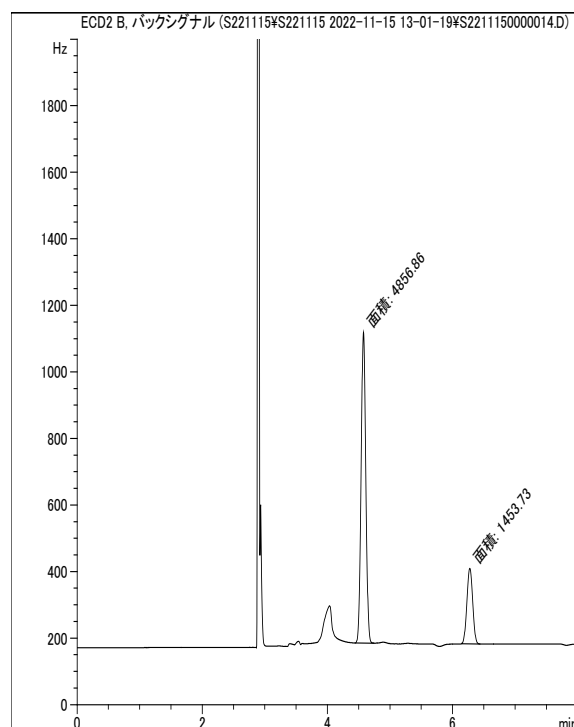
オーストラリア くん蒸処理 1 日後



オーストラリア くん蒸処理 3 日後

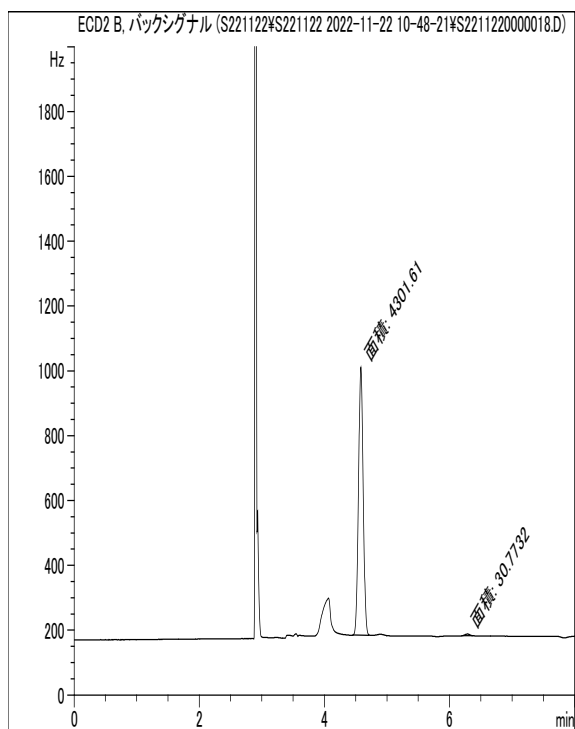


オーストラリア くん蒸処理 7 日後

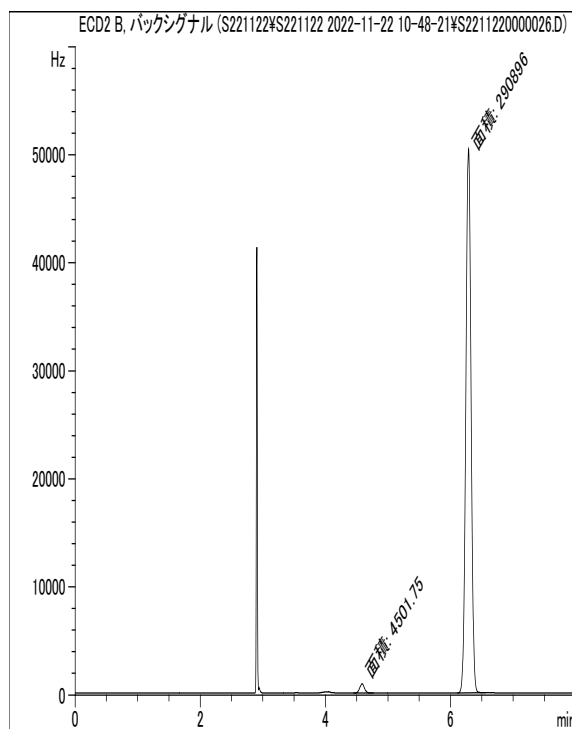


## 付図 2-5. オレンジのクロマトグラム (続き)

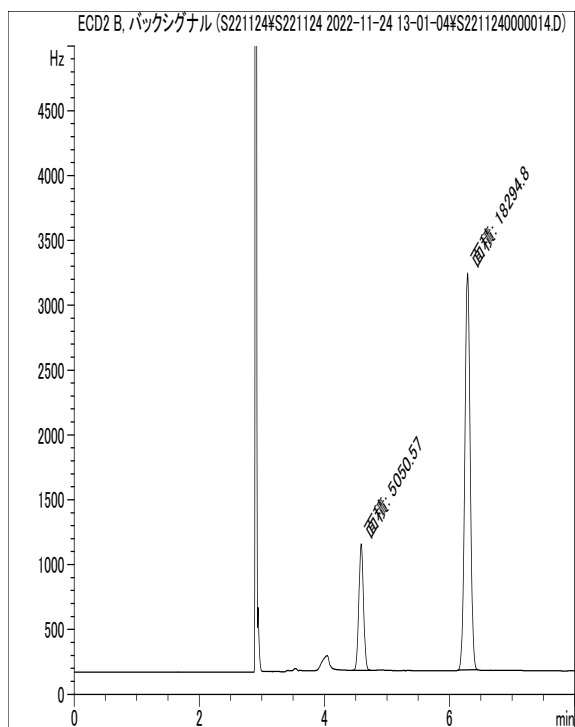
南アフリカ 無処理



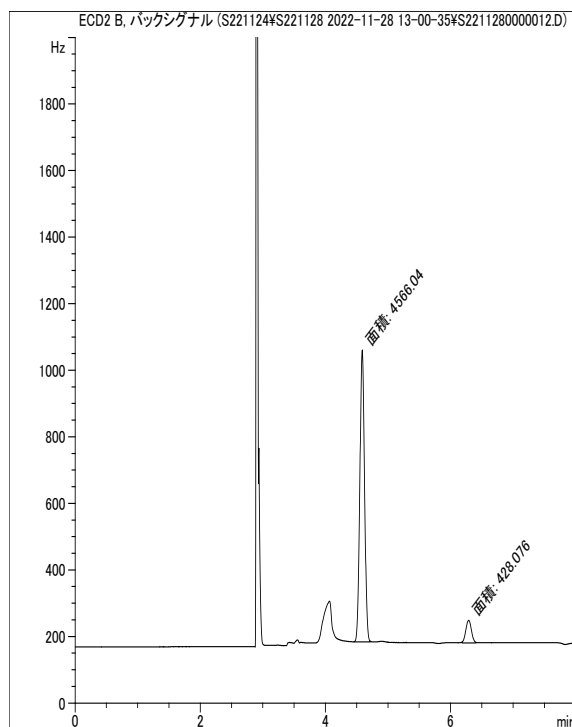
南アフリカ くん蒸処理 1 日後



南アフリカ くん蒸処理 3 日後

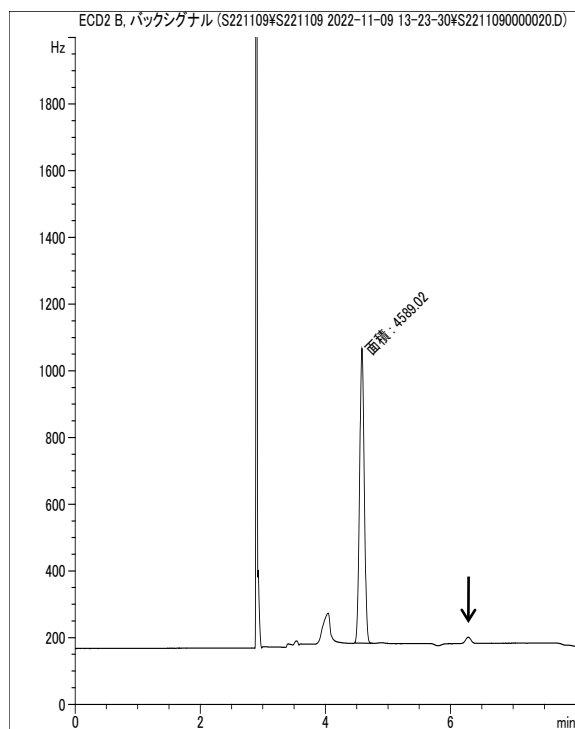


南アフリカ くん蒸処理 7 日後

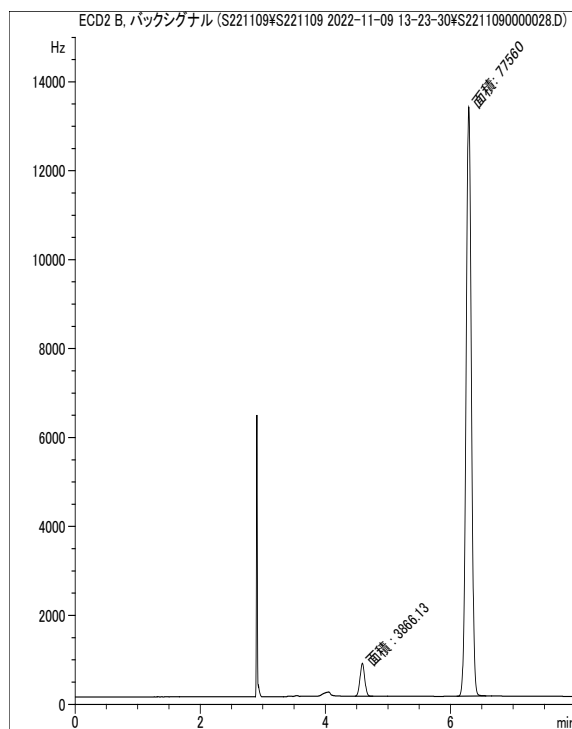


付図 2-6. キウイフルーツのクロマトグラム

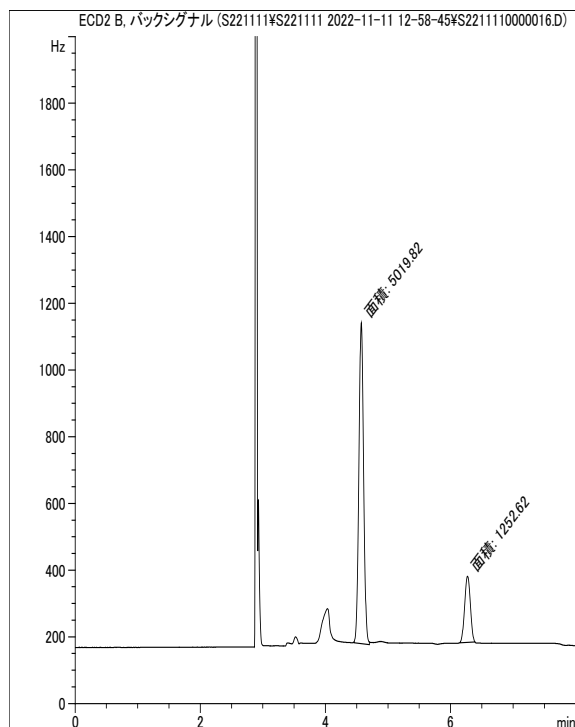
福島県 無処理



福島県 くん蒸処理 1 日後

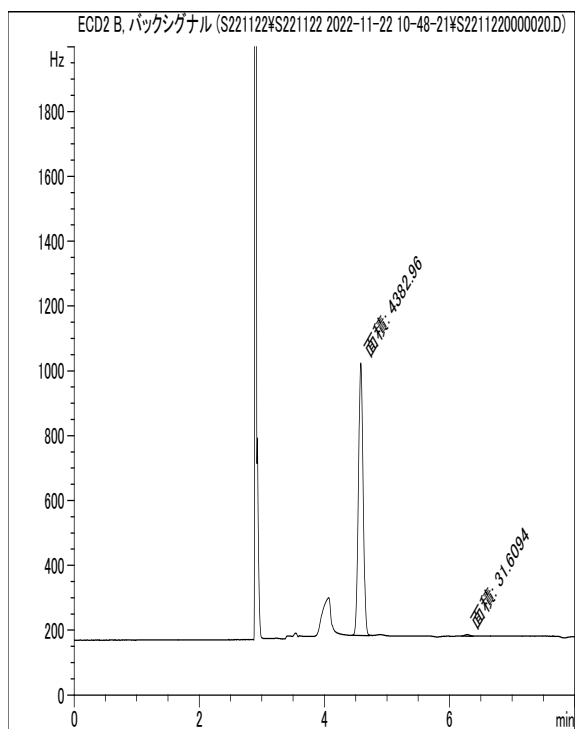


福島県 くん蒸処理 3 日後

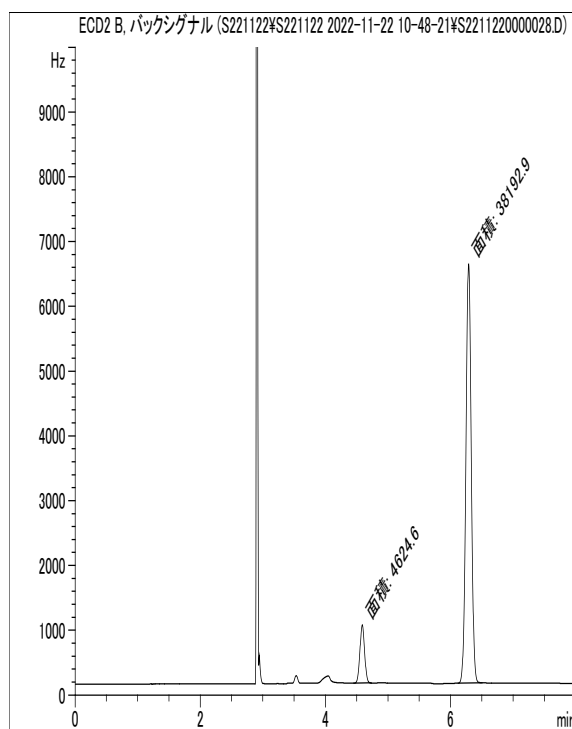


## 付図 2-6. キウイフルーツのクロマトグラム (続き)

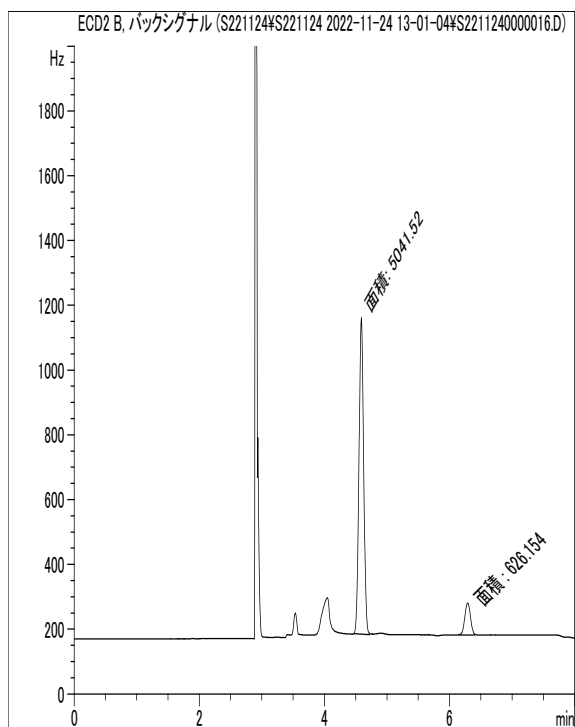
ニュージーランド 無処理



ニュージーランド くん蒸処理 1 日後

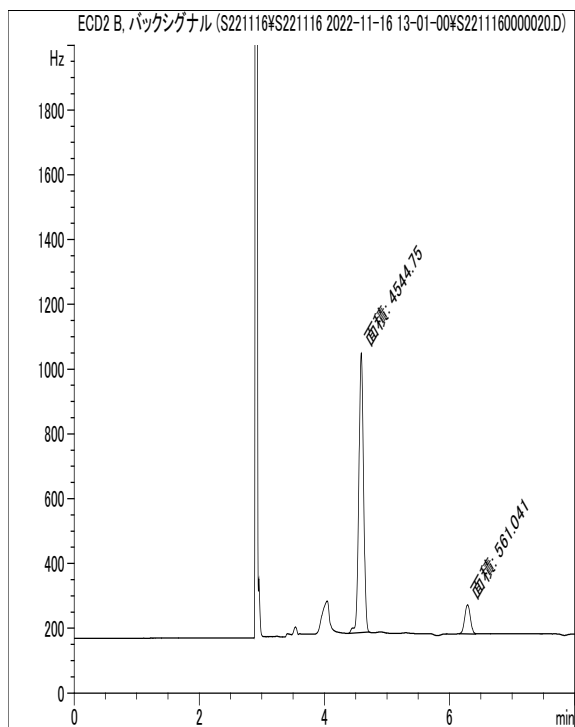


ニュージーランド くん蒸処理 3 日後

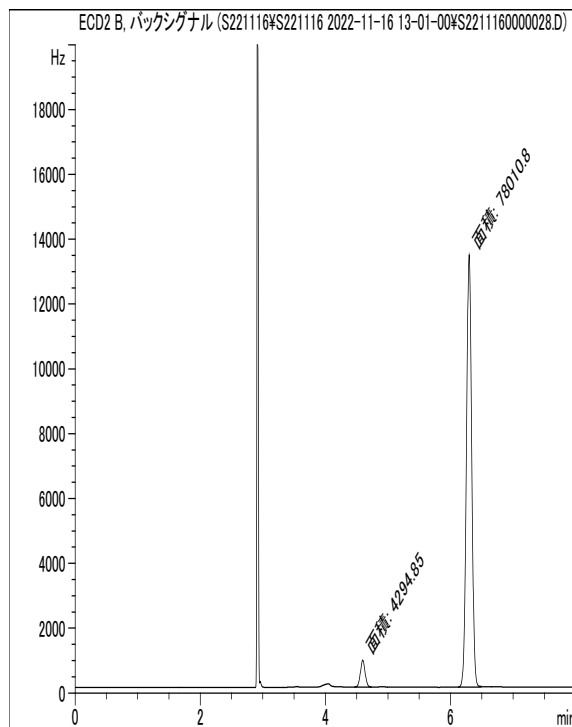


## 付図 2-7. キャベツのクロマトグラム

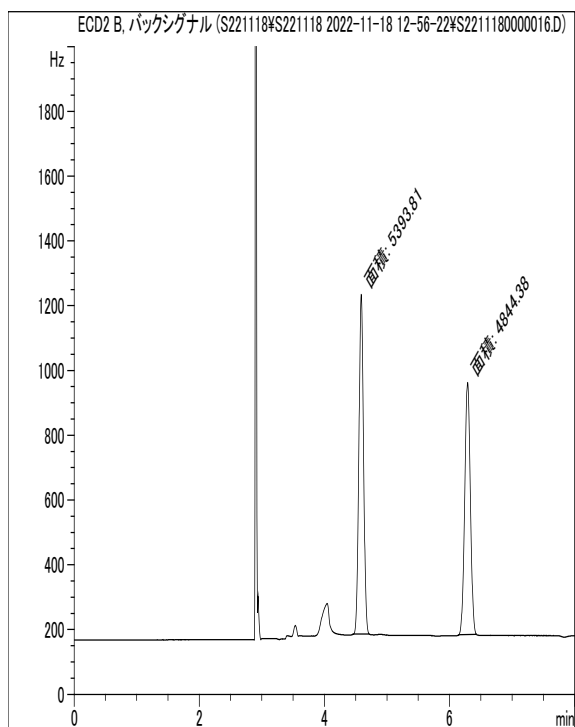
茨城県 無処理



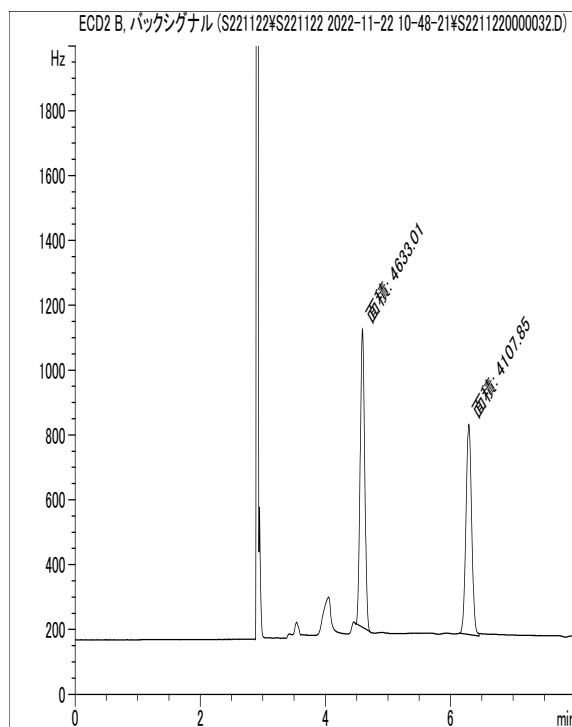
茨城県 くん蒸処理 1 日後



茨城県 くん蒸処理 3 日後

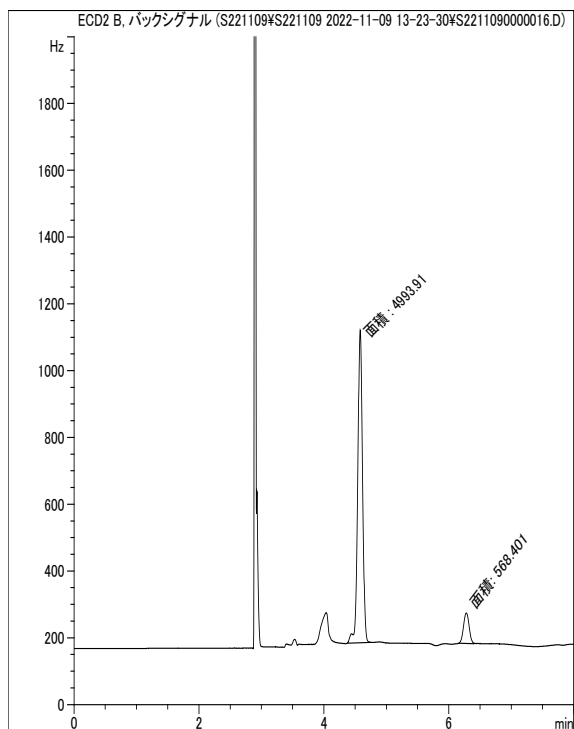


茨城県 くん蒸処理 7 日後

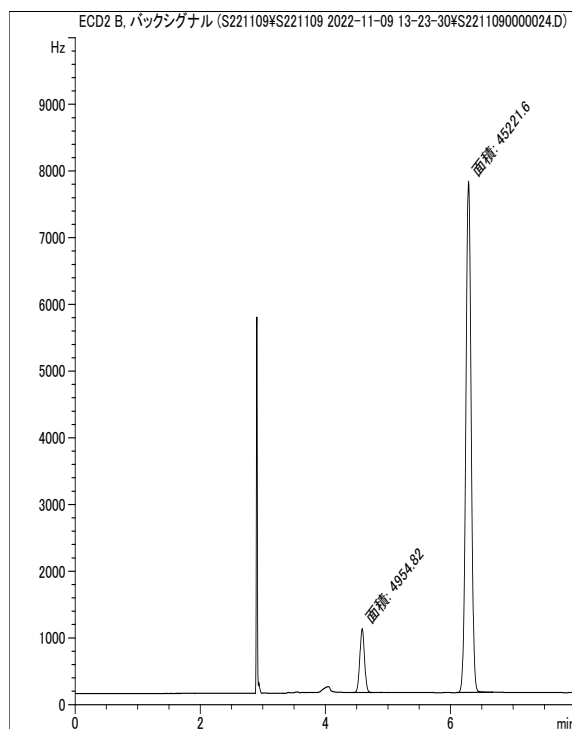


## 付図 2-7. キャベツのクロマトグラム (続き)

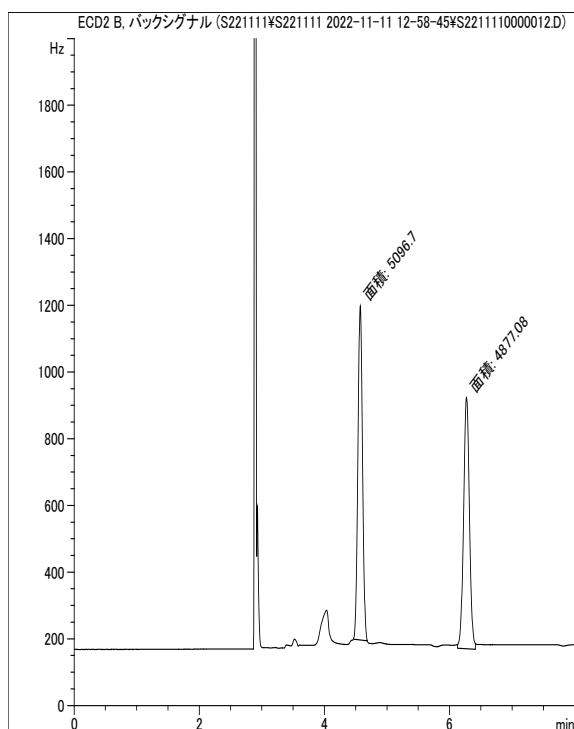
神奈川県 無処理



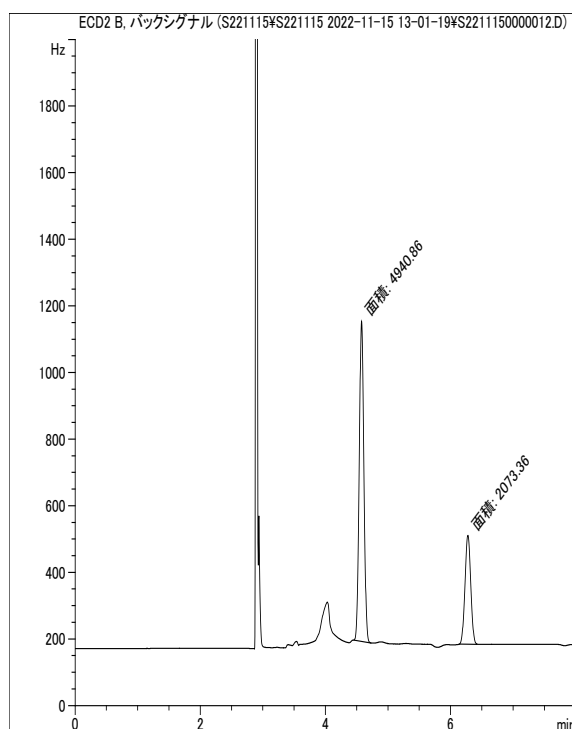
神奈川県 くん蒸処理 1 日後



神奈川県 くん蒸処理 3 日後

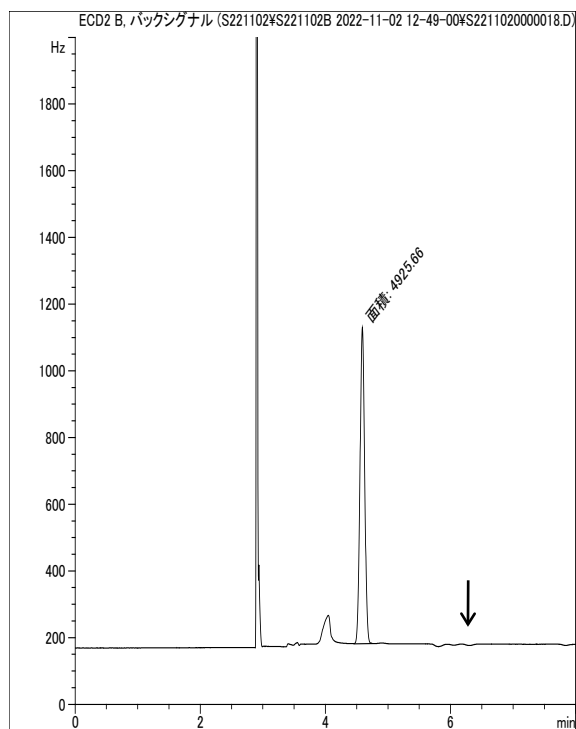


神奈川県 くん蒸処理 7 日後

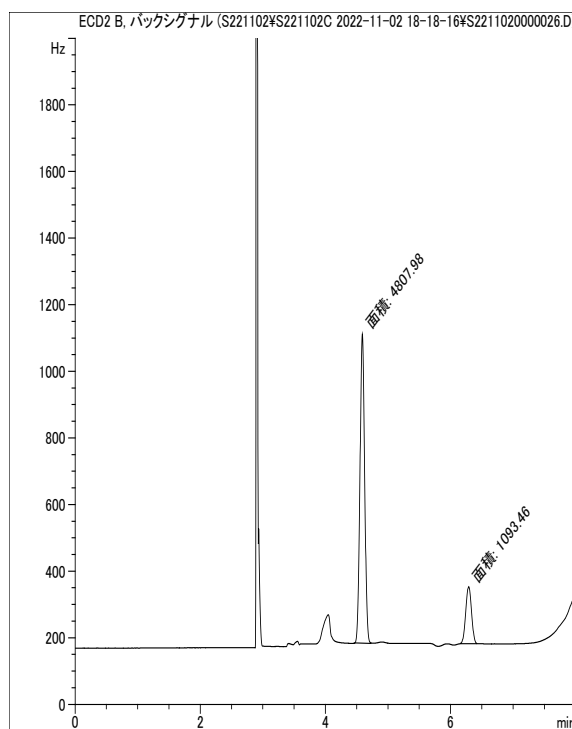


## 付図 2-8. さやえんどうのクロマトグラム

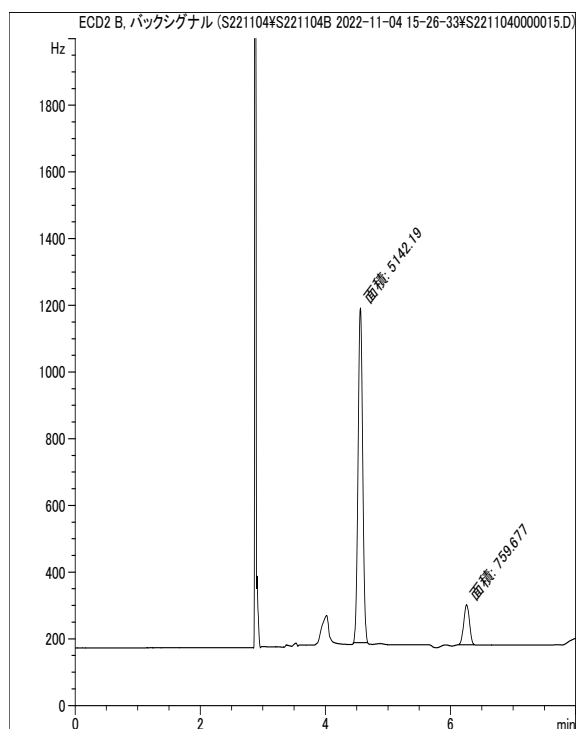
北海道 無処理



北海道 くん蒸処理 1 日後

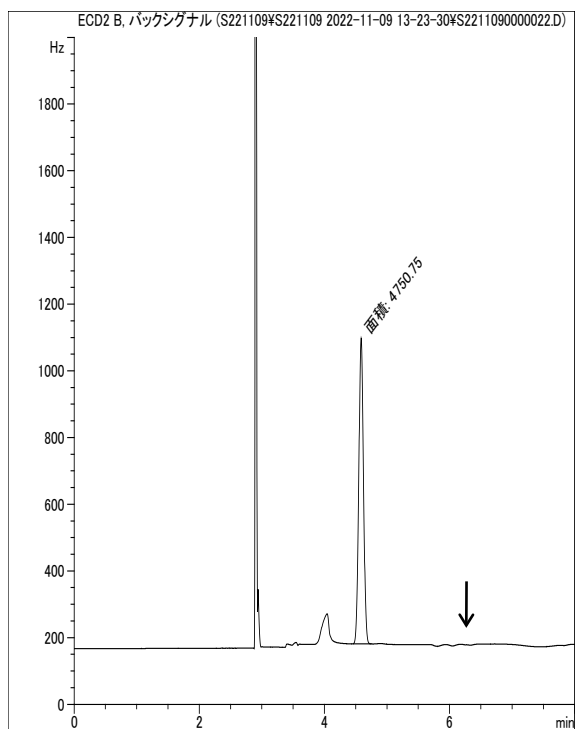


北海道 くん蒸処理 3 日後

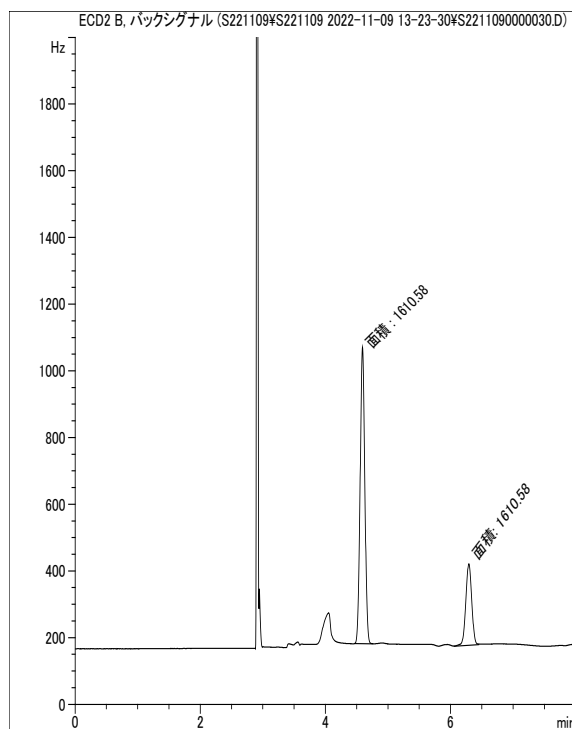


## 付図 2-8. さやえんどうのクロマトグラム (続き)

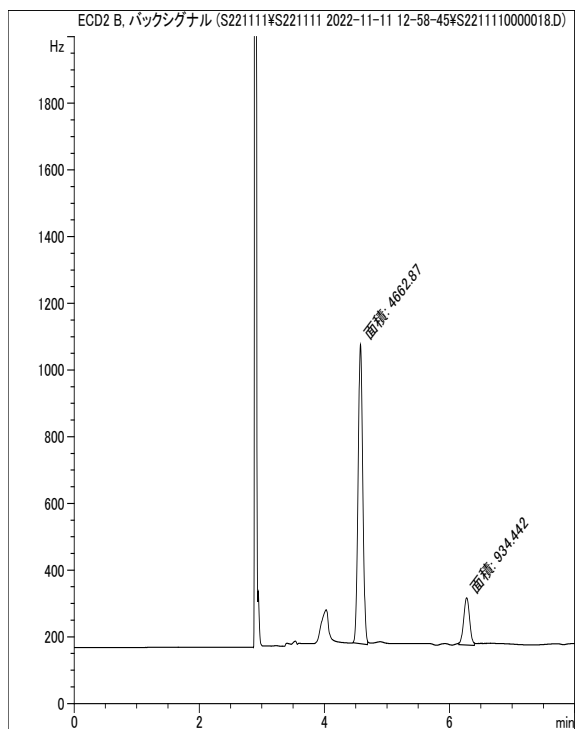
愛知県 無処理



愛知県 くん蒸処理 1 日後

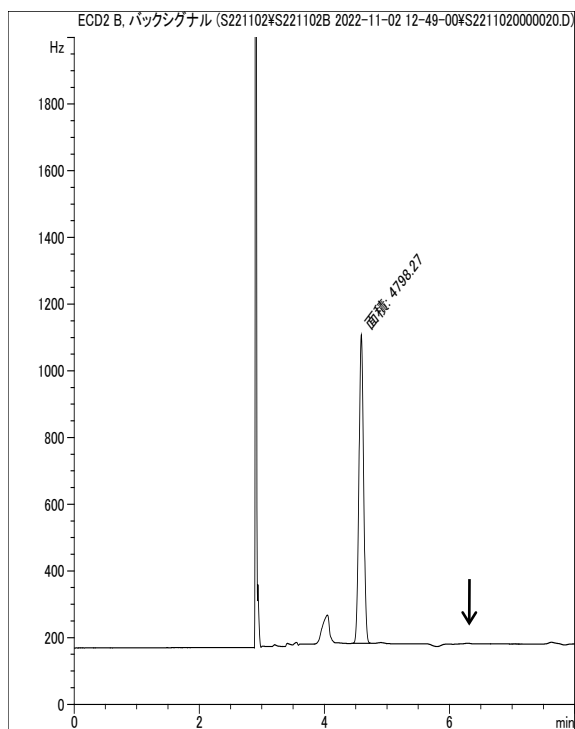


愛知県 くん蒸処理 3 日後

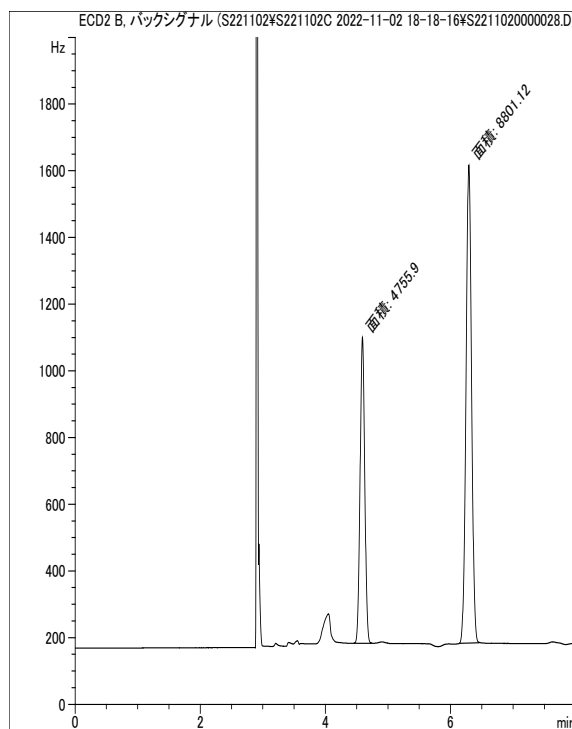


## 付図 2-9. にんにくのクロマトグラム

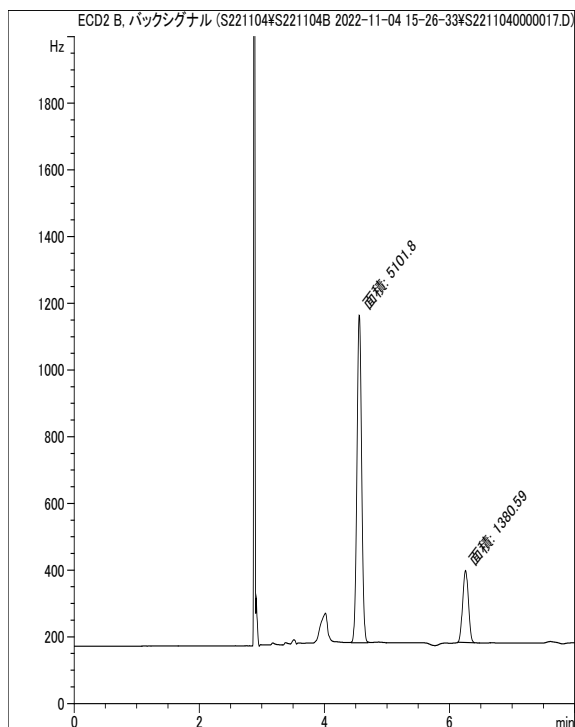
青森県 無処理



青森県 くん蒸処理 1 日後

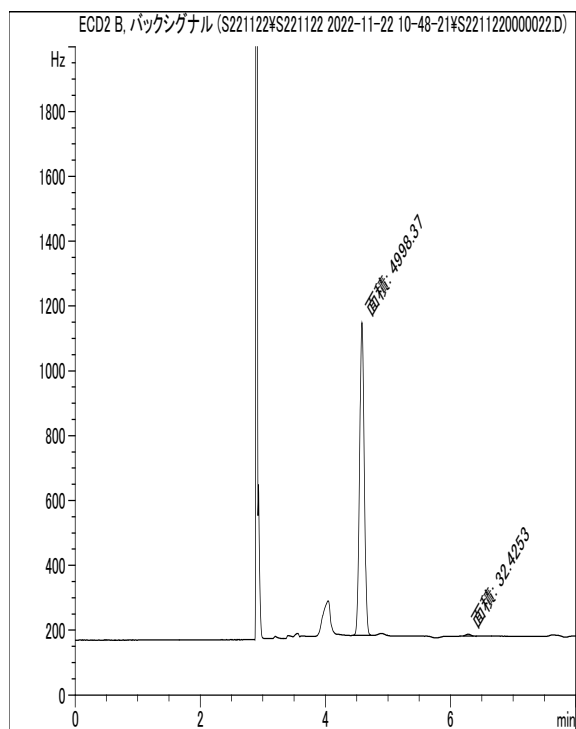


青森県 くん蒸処理 3 日後

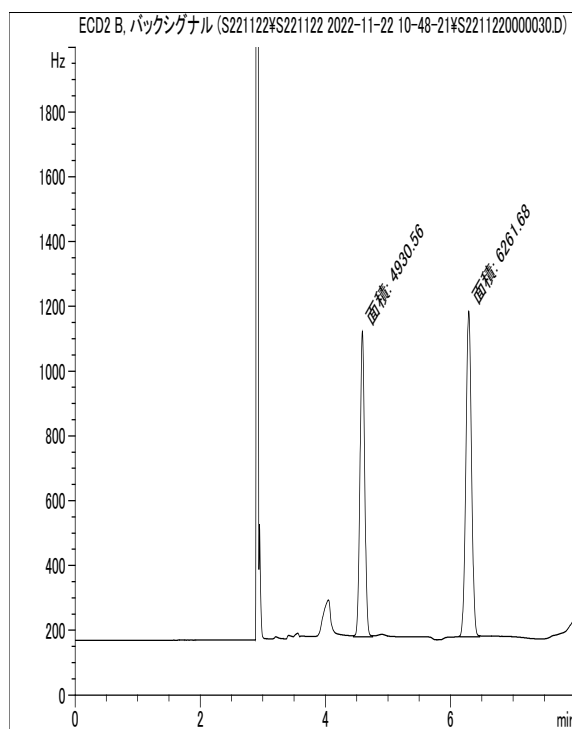


付図 2-9. にんにくのクロマトグラム (続き)

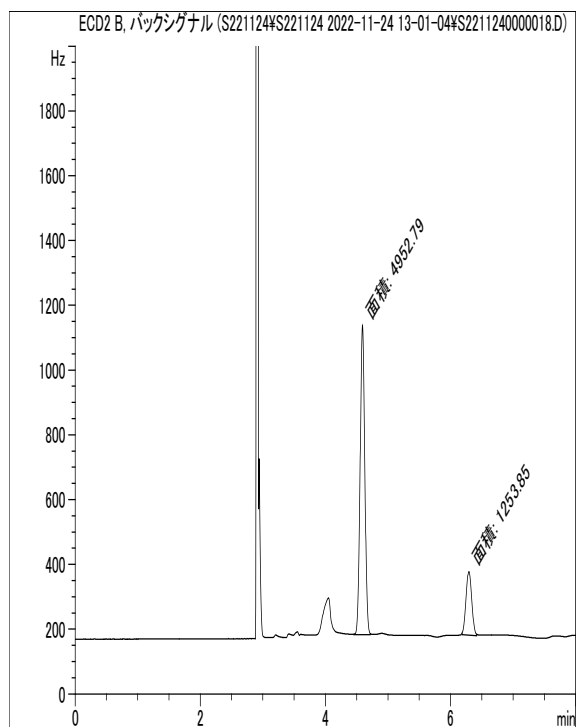
中国 無処理



中国 くん蒸処理 1 日後

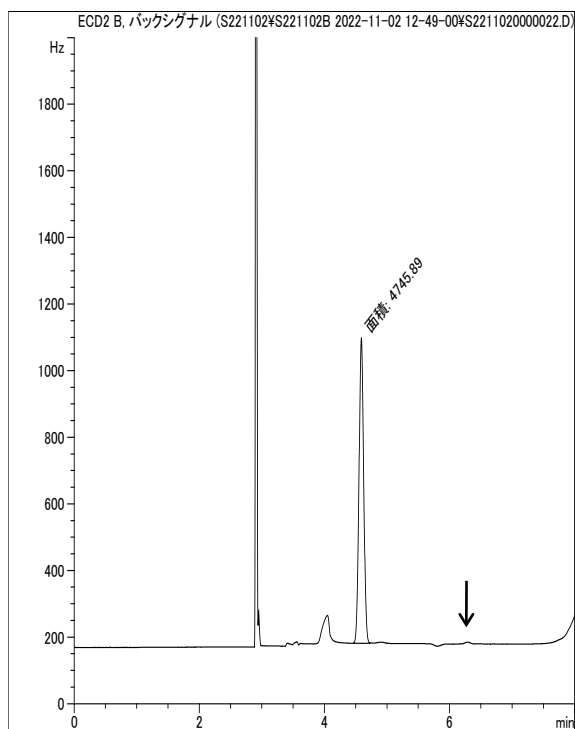


中国 くん蒸処理 3 日後

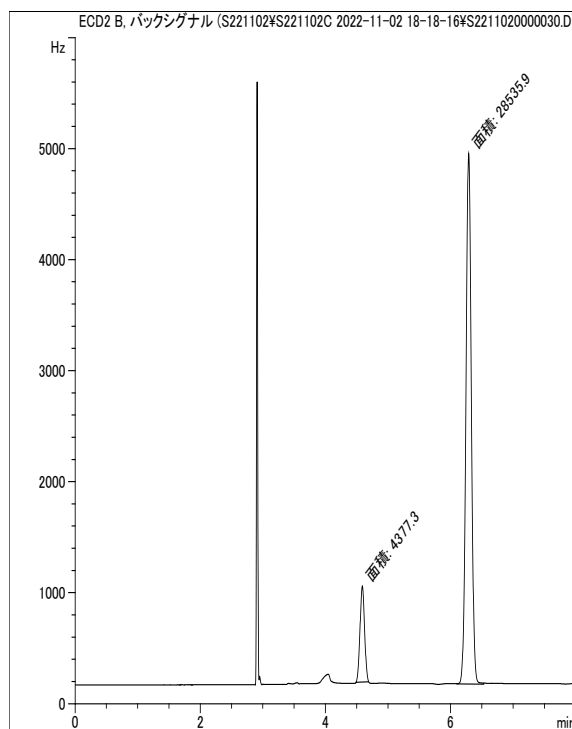


## 付図 2-9. ピーマンのクロマトグラム

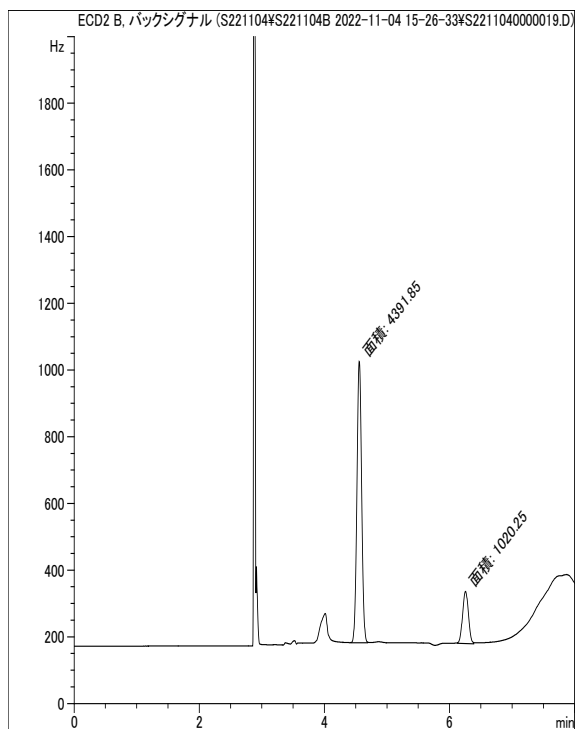
茨城県 無処理



茨城県 くん蒸処理 1 日後

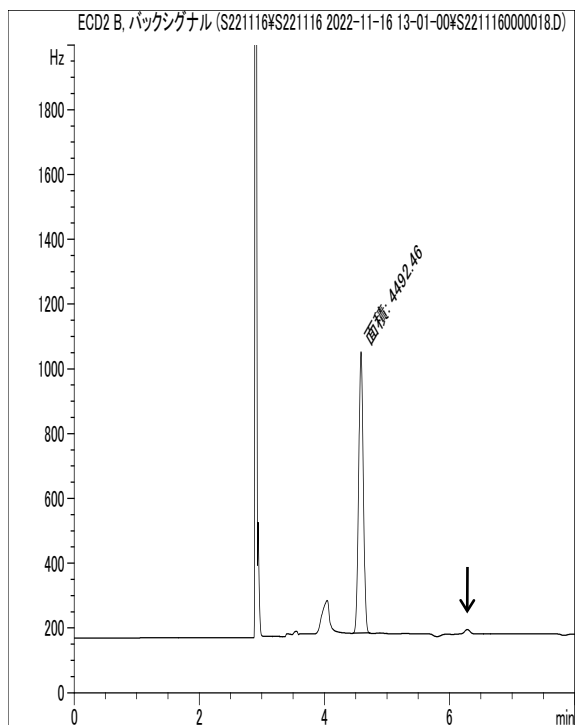


茨城県 くん蒸処理 3 日後

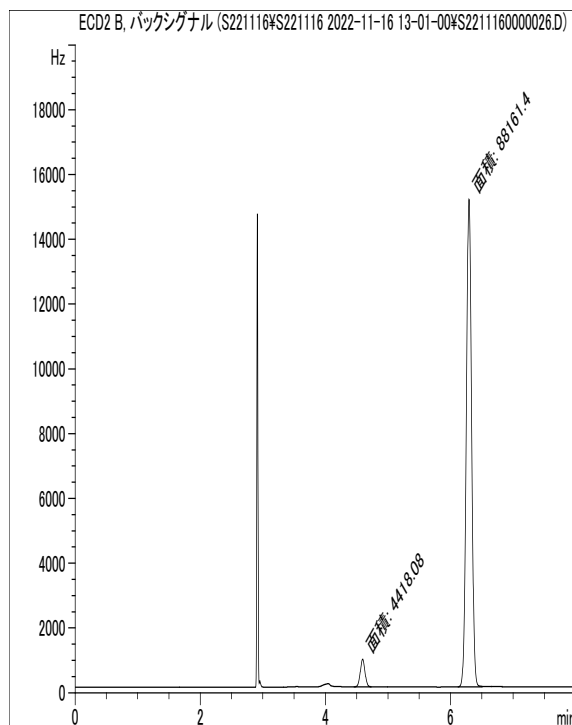


## 付図 2-9. ピーマンのクロマトグラム (続き)

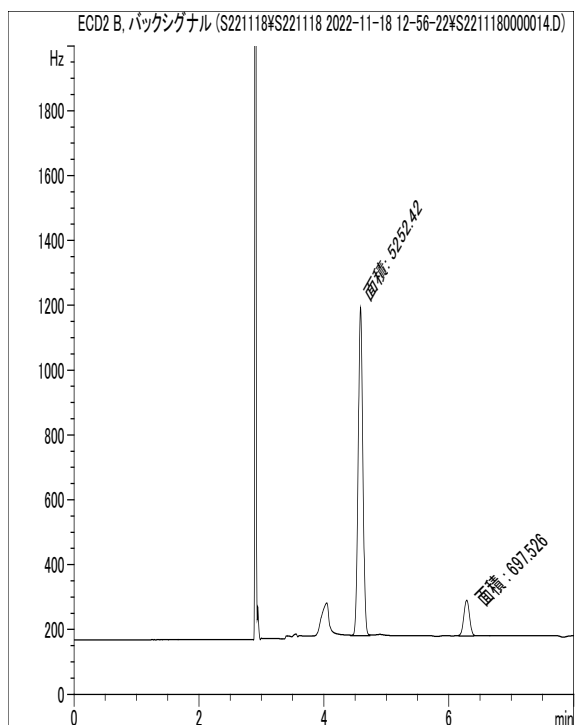
高知県 無処理



高知県 くん蒸処理 1 日後



高知県 くん蒸処理 3 日後



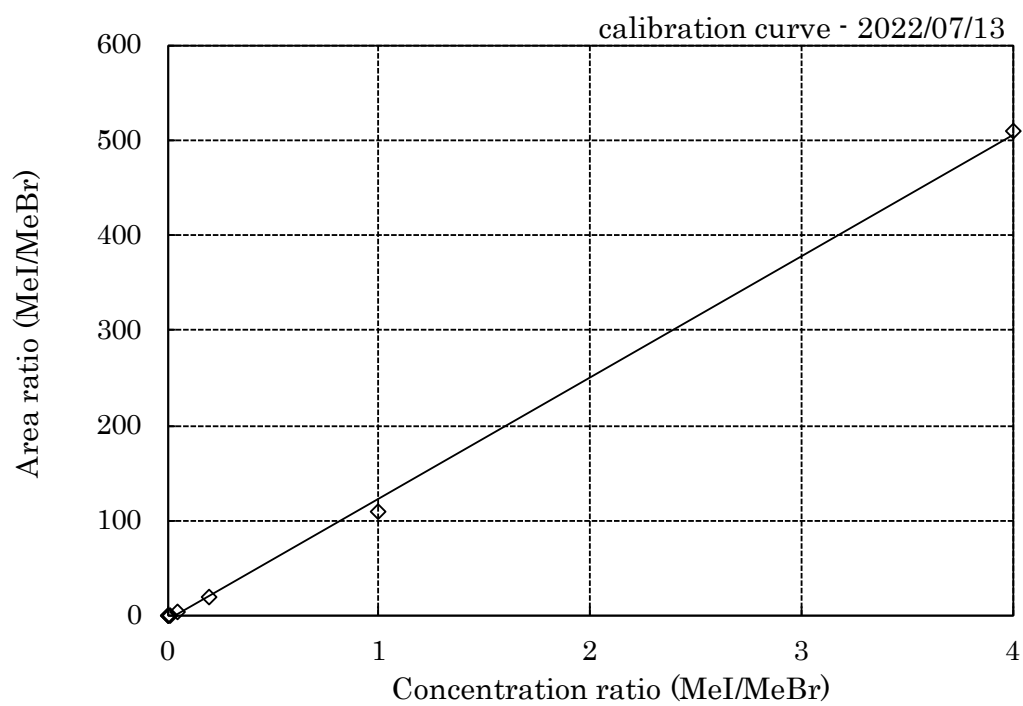
付図 3. 検量線の一例

calibration curve --- 2022/07/13

Methyl iodide

$$y = 127.404854 x - 3.55719$$

$$r = 0.99940$$



## 付表 1. 検討対象農産品の情報

## 付表 1-1. 栄養成分および分類

|         | 栄養成分の含有率 (%) <sup>a</sup> |       |     |      | 分類 <sup>b</sup> |
|---------|---------------------------|-------|-----|------|-----------------|
|         | 水分                        | タンパク質 | 脂質  | 炭水化物 |                 |
| いちご     | 90.0                      | 0.9   | 0.1 | 8.5  | 酸性果実（ベリー類）      |
| オクラ     | 90.2                      | 2.1   | 0.2 | 6.6  | 高水分含有作物（果菜類）    |
| オレンジ    | 86.8                      | 0.9   | 0.1 | 11.8 | 酸性果実（柑橘類）       |
| キウイフルーツ | 84.7                      | 1.0   | 0.2 | 13.4 | 酸性果実            |
| キャベツ    | 92.7                      | 1.3   | 0.2 | 5.2  | 高水分含有作物（結球葉菜類）  |
| さやえんどう  | 88.6                      | 3.1   | 0.2 | 7.5  | 高水分含有作物（豆類）     |
| にんにく    | 63.9                      | 6.4   | 0.9 | 27.5 | 高水分含有作物（鱗茎類）    |
| ピーマン    | 93.4                      | 0.9   | 0.2 | 5.1  | 高水分含有作物（果菜類）    |

<sup>a</sup> 出典：食品栄養成分表 七訂，女子栄養大学，2017<sup>b</sup> OECD 分析法ガイダンスにおける農産品分類

## 付表 1-2. 分析法の妥当性確認用の市販品情報

| 農産品     | 産地       | 品種等    |
|---------|----------|--------|
| オレンジ    | オーストラリア  | ネーブル   |
| キウイフルーツ | ニュージーランド | ヘイワード  |
| さやえんどう  | 北海道      | 品種不明   |
| にんにく    | 青森県      | てんま一番星 |
| ピーマン    | 茨城県      | みおぎ    |

小売店で入手。

付表 2. GLP 適合確認書（農林水産省）

2 消安第4096号-2  
令和3年4月7日

一般財団法人残留農薬研究所  
理事長 殿

農林水産省消費・安全局長

特定試験成績及びその信頼性の確保のための基準に関する省令第5条から第19条までに定める基準に適合していることの確認及びその調査等について（結果通知）

令和2年12月10日付けで申請のあったこのことについては、調査を行った結果、下記のとおりその適合性を確認しましたので、「特定試験成績及びその信頼性の確保のための基準に関する省令第5条から第19条までに定める基準に適合していることの確認及びその調査等について」（平成30年11月30日付け30消安第4215号農林水産省消費・安全局長通知）の6の（2）に基づき通知します。

記

1. 試験施設の名称  
一般財団法人残留農薬研究所
2. 試験施設の所在地  
茨城県常総市内守谷町4321番地
3. 適合確認した試験分野
  - （1）原体組成等
  - （2）物理的・化学的性状
  - （3）毒性
  - （4）遺伝毒性
  - （5）残留

付表 2. GLP 適合確認書（農林水産省，続き）

- （6）環境動態
- （7）生態毒性等