

# 輸入飼料中及び堆肥中に含まれるクロピラリドの調査結果について

## 1 目的

クロピラリドは、我が国では農薬として登録されていない（申請がない。）が、米国、カナダ、豪州では登録されており、除草剤として牧草や穀類等に使用できます。

また、家畜体内から速やかに尿中に排出される（給与後 32 時間で 90 %以上）上に人や動物に対する毒性も低いことから、クロピラリドを含む飼料を給与した家畜由来の畜産物による人への健康影響は無視できます。

しかしながら、クロピラリドを含む堆肥をトマト、ピーマン等のナス科作物やスイートピーなどに使用した場合、極めて低濃度であっても生育障害を起こすことが報告されており、平成 28 年 11 月に報告のあったスイートピー生育障害の報告を受け、飼料中及び堆肥中のクロピラリドの実態を把握するため、平成 29 年 2 月から 3 月までに緊急的に調査を実施しました。

## 2 調査結果

### (1) 飼料

① 調査対象：飼料工場、飼料 保管場所等において採取した輸入量が多い乾牧草、穀類及び加工穀類（輸入粗飼料 97 点、穀物 40 点、加工穀物※ 58 点）

※ 小麦ふすま（国内加工、輸入）、大麦ぬか、圧ぺん大麦

② 結果概要：輸入粗飼料（97 点）のうち 9 割が定量下限（0.01 mg/kg）未満であったが、2 %（2 点）が 0.21 及び 0.46 mg/kg でした。また、穀類・加工穀類のうち、小麦ふすま、大麦ぬか及び圧ぺん大麦（58 点）については、4 割が定量下限未満で、6 割が 0.01～0.08 mg/kg でした。

### (2) 堆肥

① 調査対象：クロピラリドが含まれる可能性が高いものとして、以下の 2 つの要件に該当する堆肥 163 点（肥料取締法に基づく堆肥の届出があるもの）

- ・ 原則として、牛ふん尿を 50 %以上原料として使用したもの
- ・ 輸入粗飼料を給与した牛ふん尿を原料としたもの

② 結果概要：163 点の試料のうち 7 割は定量下限（0.002～0.008 mg/kg）以上でした。肥育牛由来の堆肥は、乳用牛由来の堆肥に比して濃度が統計学的に有意に高いことがわかりました。

## 3 今後の対応

今回の調査は昨年度末に緊急的に実施したものであったため、平成 29 年度に試料点数を増やすとともに、調査対象を拡大して実施する予定です。

(別紙 1) 平成 28 年度 輸入飼料中に含まれるクロピラリド濃度の調査結果

(別紙 2) 平成 28 年度 堆肥中に含まれるクロピラリド濃度の調査結果

## 平成28年度 輸入飼料中に含まれるクロピラリド濃度の調査結果

## 1 調査対象及び点数

輸入量が多い乾牧草、穀類及び加工穀類を対象として採取し、195点の調査を行いました。

## ① 乾牧草 (計 97点)

チモシー	26点	バミューダグラス	11点
ライグラス	10点	クレイングラス	10点
フェスク類	12点	スーダングラス	13点
オーツヘイ	14点	小麦わら	1点

## ② 穀類 (計 40点)

大麦	14点	とうもろこし	10点
小麦	6点	こうりゃん (マイロ)	10点

## ③ 加工穀類 (計 58点)

国内加工小麦ふすま	22点	皮つき圧ぺん大麦	17点
輸入小麦ふすま	10点	大麦ぬか	9点

## 2 試料の採取及び分析 (詳細は参考)

## (1) 試料の採取

平成29年2月から3月までの間で、飼料が生産された場所に偏りが生じないように、様々な飼料工場等からサンプルを採取しました。

## (2) 試料の分析

試料の分析は、妥当性が確認された分析法により、独立行政法人農林水産消費安全技術センター (乾牧草17点) 及び一般財団法人 日本食品検査 (178点) が実施しました。

分析法の検出限界値及び定量下限値は以下のとおりでした。

- ・ 検出限界 : 0.003 mg/kg (注)
- ・ 定量下限 : 0.010 mg/kg

## 3 調査結果

## ① 乾牧草

97点のうち、90 %が定量下限 (0.010 mg/kg) 未満で、2 % (2点) が 0.21 mg/kg 及び 0.46 mg/kg でした。

## ② 穀類

40点のうち、約70 %が定量下限未満で、25 %が 0.01 ～ 0.03 mg/kg の濃度でした。

## ③ 加工穀類

58点のうち、40 %が定量下限未満で、約60 %が 0.01 ～ 0.08 mg/kg の濃度でした。

## 4 今後の対応

平成29年度は、これまで実施した乾牧草、穀類及び加工穀類について、更に調査点数を増やすとともに、調査を行っていない加工穀類等を対象として調査する予定です。

(注)

### 検出限界値

ある分析法で、分析対象物質が存在していることがわかる最低濃度です。

### 定量下限値

ある分析法で、分析対象物質の濃度がわかる最低濃度です。

### 中央値

複数のデータを、数値が小さい方から順に並べた時に中央に位置する値です。データが偶数個の場合は、中央に近い2つの値の平均値です。

## ① 乾牧草

(値の単位: mg/kg)

飼料原料の種類	調査点数	定量下限 以上の点数	検出率	検出限界以上 定量下限未満の点数	最小値	最大値	中央値	平均値 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup>
チモシー	26	5	19.2%	2	<0.010	0.039	<0.010	0.006	0.014
ライグラス	10	2	20.0%	0	<0.010	0.212	<0.010	0.024	0.032
フェスク類	12	2	16.7%	1	<0.010	0.462	<0.010	0.039	0.048
オーツヘイ	14	1	7.1%	1	<0.010	0.019	<0.010	0.001	0.011
バミューダグラス	11	0	0%	0	<0.010	<0.010	<0.010	0	0.010
クレイングラス	10	0	0%	0	<0.010	<0.010	<0.010	0	0.010
スーダングラス	13	0	0%	0	<0.010	<0.010	<0.010	0	0.010
小麦わら	1	0	0%	0	<0.010	<0.010	<0.010	0	0.010
合計	97	10	10.3%	4	<0.010	0.462	<0.010	0.009	0.018

## ② 穀類

(値の単位: mg/kg)

飼料原料の種類	調査点数	定量下限 以上の点数	検出率	検出限界以上 定量下限未満の点数	最小値	最大値	中央値	平均値 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup>
大麦	14	6	42.9%	7	<0.010	0.071	<0.010	0.012	0.017
小麦	6	1	16.7%	0	<0.010	0.016	<0.010	0.004	0.012
とうもろこし	10	1	10.0%	7	<0.010	0.013	<0.010	0.001	0.010
こうりゃん(マイロ)	10	3	30.0%	0	<0.010	0.017	<0.010	0.004	0.011
合計	40	11	27.5%	14	<0.010	0.071	<0.010	0.006	0.013

## ③ 加工穀類

(値の単位: mg/kg)

飼料原料の種類	調査点数	定量下限 以上の点数	検出率	検出限界以上 定量下限未満の点数	最小値	最大値	中央値	平均値 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup>
皮つき圧べん大麦	17	5	29.4%	5	<0.010	0.021	0.016	0.011	0.018
大麦ぬか	9	5	55.6%	2	<0.010	0.036	0.015	0.015	0.019
国内加工小麦ふすま	22	17	77.3%	1	<0.010	0.096	0.037	0.038	0.040
輸入小麦ふすま	10	8	80.0%	0	<0.010	0.033	0.022	0.019	0.021
合計	58	35	60.3%	8	<0.010	0.096	0.020	0.023	0.027

検出限界:0.003 mg/kg、定量下限:0.010 mg/kg

平均値1): 定量下限未満のクロピラリド濃度を「0」として算出

平均値2): 定量下限未満のクロピラリド濃度を定量下限として算出

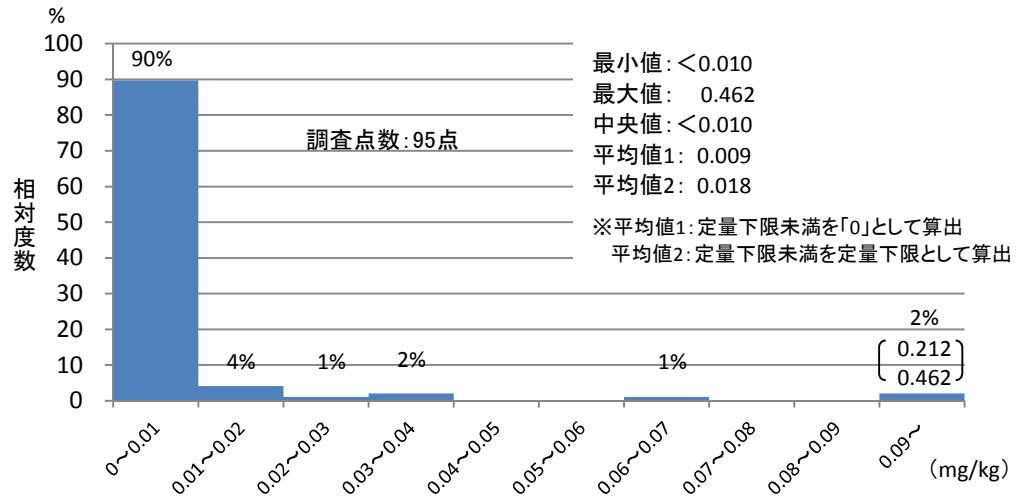
## 飼料に含まれるクロピラリド濃度の分布

### ①乾牧草（チモシー、ライグラス、フェスク類、オーツヘイ等）

濃度分布

mg/kg	頻度
0~0.01	87
0.01~0.02	4
0.02~0.03	1
0.03~0.04	2
0.04~0.05	0
0.05~0.06	0
0.06~0.07	1
0.07~0.08	0
0.08~0.09	0
0.09~	2
合計	97

( $\leq x <$ )

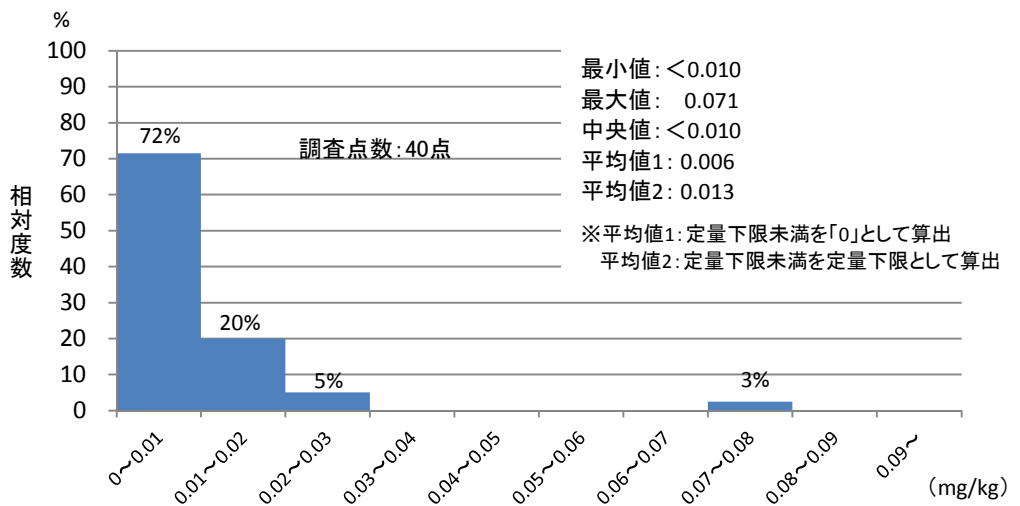


### ②穀類（大麦、小麦、とうもろこし、こりゃん(マイロ)）

濃度分布

mg/kg	頻度
0~0.01	29
0.01~0.02	8
0.02~0.03	2
0.03~0.04	0
0.04~0.05	0
0.05~0.06	0
0.06~0.07	0
0.07~0.08	1
0.08~0.09	0
0.09~	0
合計	40

( $\leq x <$ )

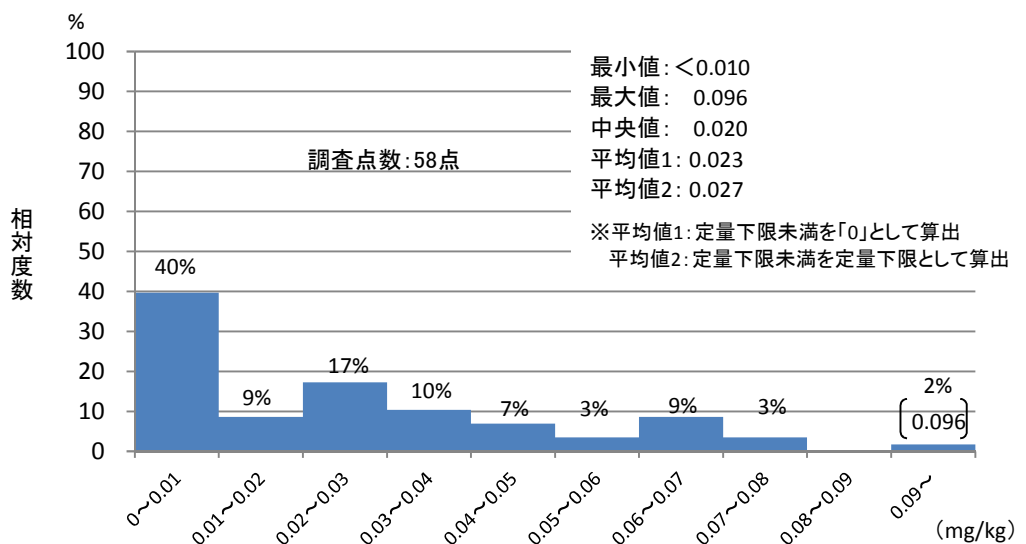


### ③加工穀類（皮付き圧ぺん大麦、国内加工小麦ふすま、輸入小麦ふすま、大麦ぬか）

濃度分布

mg/kg	頻度
0~0.01	23
0.01~0.02	5
0.02~0.03	10
0.03~0.04	6
0.04~0.05	4
0.05~0.06	2
0.06~0.07	5
0.07~0.08	2
0.08~0.09	0
0.09~	1
合計	58

( $\leq x <$ )



## 試料の採取及び分析の詳細

### 1 試料の採取

#### (1) 粗飼料

コンパクトベールは、20個以上の梱包を無作為に抽出し、1梱包あたり50 g以上を採取して1 kg以上とし、ビッグベールは、4個以上の梱包を無作為に抽出し、1梱包あたり250 g以上を採取して1 kg以上採取しました。

#### (2) 穀類・加工穀類

スコップ等を用いて、無作為に10箇所（1箇所あたり1 kg）から採取し、集めたサンプルを一次サンプルとし、混合した一次サンプルをビニールシート等の上に積上げ、円すい四分法を3回実施し、10 kgの一次試料から約1 kgまで縮分して採取しました。

### 2 試料の分析

#### (1) 分析機関

##### ① 独立行政法人農林水産消費安全技術センター（FAMIC）（乾牧草17点実施）

アルカリ条件下でメタノールで抽出し、液液分配及びミニカラムにより精製後、メチルエステル化を行い、GC-MS（ガスクロマトグラフィー質量分析計）により定量しました（対策マニュアルⅣのAの飼料分析法マニュアル掲載）。

##### ② 一般財団法人 日本食品検査（178点実施）

アルカリ条件下で水抽出を行い、クロピラリドがpHに依存して溶出挙動が変化することを利用して抽出・精製を行い、LC-MS/MS（高速液体クロマトグラフィータンデム型質量分析計）により定量しました。

（「飼料及び堆肥に残留する除草剤の簡易判定法と被害軽減対策マニュアル」（平成21年畜産草地研究所。以下「対策マニュアル」という。）ⅣのCの堆肥残留分析法マニュアルを参照し、飼料における妥当性確認）

#### (2) 精度管理

##### ① 検出限界及び定量下限

定量下限濃度（0.010 mg/kg）のクロピラリドを含む試料を7点測定し、妥当性確認ガイドラインより算出された値が検出限界値（0.003 mg/kg）及び定量下限値（0.010 mg/kg）を満たすことを確認しました。

##### ② 技能試験

定量下限濃度（0.010 mg/kg）及び5倍（0.050 mg/kg）相当する濃度のクロピラリドを各試料に添加し、添加回収試験を3回実施し、70%～120%の回収率の範囲内であることを確認しました。

##### ③ 添加回収試験

クロピラリドの定量下限の5倍の濃度を添加した試料を2点併行で添加回収試験を実施し、その結果、平均添加回収率は70%～92%の間にあり、いずれも許容できる範囲内でした。

※ 上記①から③を一般財団法人 日本食品検査に義務付け

## 平成28年度 堆肥中に含まれるクロピラリド濃度の調査結果

### 1 調査対象及び点数

#### (1) 調査対象

過去の調査で輸入粗飼料からクロピラリドが検出されています。また、粗飼料は牛の飼養に多く使われています。このため、今回の調査では、クロピラリドが含まれる可能性が高い堆肥として以下の2つの要件に該当する堆肥を対象としました。

- ・ 原則として、牛のふん尿を50%以上原料として使用したもの
- ・ 輸入粗飼料を給与した牛のふん尿を原料としたもの

#### (2) 調査点数

163点（肥料取締法に基づく堆肥の届出があり、かつ平成27年に生産実績がある堆肥生産者の約5%に相当します。）

### 2 試料の採取及び分析（詳細は参考）

#### (1) 試料の採取

堆肥を生産する地域や原料となるふん尿の供給元が特定の牛の種類に偏らないよう堆肥生産者を選定し、平成29年1月から3月の間に、当該生産者が保管している出荷用の堆肥から試料を採取しました。

#### (2) 試料の分析

試料の分析は、妥当性が確認された分析法により、独立行政法人農林水産消費安全技術センター及びユーロフィン・フードアンドプロダクト・テストイング(株)が実施しました。

分析法の検出下限値及び定量下限値は以下のとおりでした。

検出下限値：0.002 ～ 0.004 mg/kg

定量下限値：0.002 ～ 0.008 mg/kg

### 3 調査結果

- ・ 牛ふん堆肥全体では、約7割の試料で定量下限値以上のクロピラリドが検出されました。
- ・ 乳用牛のふん尿を主な原料とした堆肥では、約5割の試料で定量下限値以上のクロピラリドが検出されました。クロピラリド濃度の平均値は $0.008^{*1} \sim 0.01^{*2}$  mg/kg、最大値は0.039 mg/kg でした。
- ・ 肥育牛のふん尿を主な原料とした堆肥では、1点を除く全ての試料で定量下限値以上のクロピラリドが検出されました。クロピラリド濃度の平均値は0.036 mg/kg、最大値は0.10 mg/kg でした。
- ・ 肥育牛のふん尿を主な原料とした堆肥は乳用牛のふん尿を主な原料とした堆肥より

も、クロピラリド濃度が統計学的に有意に高いことがわかりました。

(Mann-Whitney U 検定 :  $P < 0.01$ )。

これは、

- ① 一般的に肥育牛の飼料は乳用牛の飼料に比べ、大麦ぬか、小麦ふすまの比率が高いこと
- ② 大麦ぬか、小麦ふすまは他の飼料よりもクロピラリドが検出される割合が高く、濃度が高いものが分布していること

が関係している可能性があります。

※1 定量下限値未満の値を0として計算した平均値

※2 定量下限値未満の値を定量下限値として計算した平均値

#### 4 今後の対応

28年度は、輸入粗飼料を給与した牛のふん尿を原料とした堆肥のみを対象に、3ヶ月間で試料の採取・分析が可能な点数の調査を行いました。

29年度は以下の方針で堆肥中のクロピラリド濃度の調査を行います。

- ・ 我が国で生産される牛ふん堆肥中のクロピラリド濃度の分布を統計的に高い信頼度で推定できるよう調査点数を増やします。
- ・ 輸入粗飼料を給与していない牛ふんの堆肥、牛ふんの割合が50 %未満の堆肥も調査対象とします。
- ・ 個々の堆肥によってクロピラリド濃度が異なる要因を解析するため、原料となる牛の飼料の種類や堆肥の製造方法に関する情報を収集します。
- ・ 粗飼料を与えない豚や鶏のふんを原料とする堆肥も調査対象とします。



(別紙)

### 堆肥中のクロピラリド濃度

(単位: mg/kg)

調査対象	調査点数	定量下限以上の点数		検出下限以上 定量下限未満 の点数	最小値	最大値	中央値	平均値 <sup>1)</sup>	平均値 <sup>2)</sup>
			検出率						
牛ふん堆肥全体	163	119	73.0 %	25	< 0.002	0.17	0.013	0.019	0.021
主に乳用牛のふん尿を原料としたもの	85	46	54.1 %	21	< 0.002	0.039	< 0.006	0.008	0.01
主に肉用牛(肥育)のふん尿を原料としたもの	52	51	98.1 %	1	< 0.004	0.10	0.03	0.036	0.036
主に肉用牛(繁殖)のふん尿を原料としたもの	22	18	81.8 %	3	< 0.003	0.17	0.008	0.020	0.021
主に肉用牛(肥育・繁殖一貫)の尿ふんを原料としたもの	9	9	100 %	0	0.007	0.10	0.021	0.035	0.035

検出下限: 0.002~0.004 mg/kg, 定量下限: 0.002~0.008 mg/kg

平均値<sup>1)</sup>: 定量下限値未満のクロピラリド濃度を0 mg/kgとして算出

平均値<sup>2)</sup>: 定量下限値未満のクロピラリド濃度を定量下限値として算出

※ 主な原料は、牛ふんのうち最も使用割合が高いものとした。なお、同じ割合のものは両方に計上したため、原料別の調査点数の合計は堆肥全体の調査点数と一致しない。

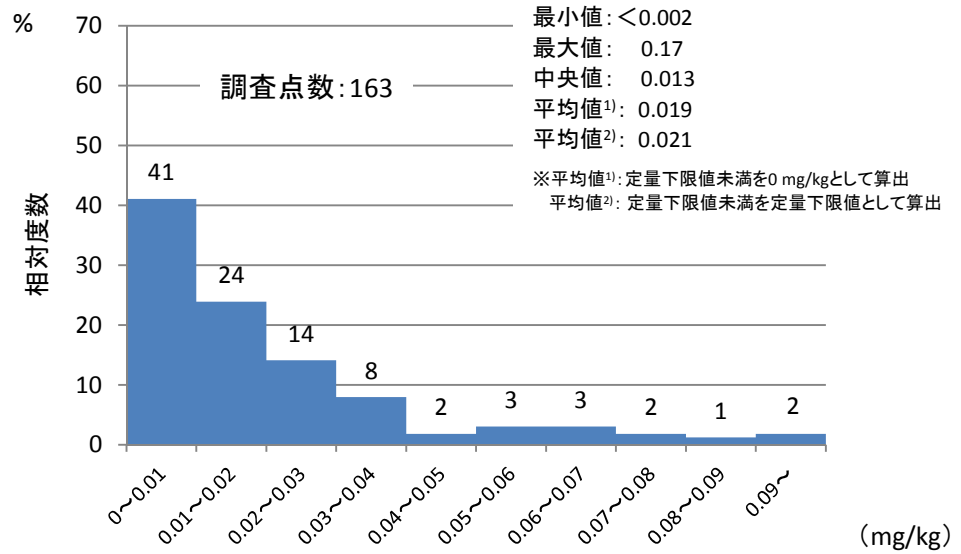
# 牛ふん堆肥中のクロピラリド濃度の分布

## 牛ふん堆肥全体

### 濃度分布

mg/kg	頻度
0~0.01	67
0.01~0.02	39
0.02~0.03	23
0.03~0.04	13
0.04~0.05	3
0.05~0.06	5
0.06~0.07	5
0.07~0.08	3
0.08~0.09	2
0.09~	3
合計	163

( $\leq x <$ )

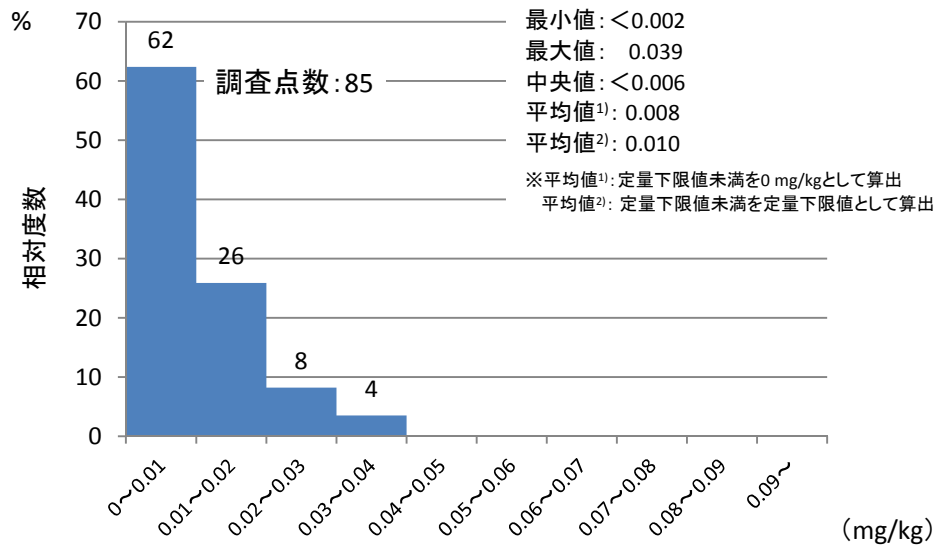


## 主に乳用牛の牛ふんを原料としたもの

### 濃度分布

mg/kg	頻度
0~0.01	53
0.01~0.02	22
0.02~0.03	7
0.03~0.04	3
0.04~0.05	0
0.05~0.06	0
0.06~0.07	0
0.07~0.08	0
0.08~0.09	0
0.09~	0
合計	85

( $\leq x <$ )

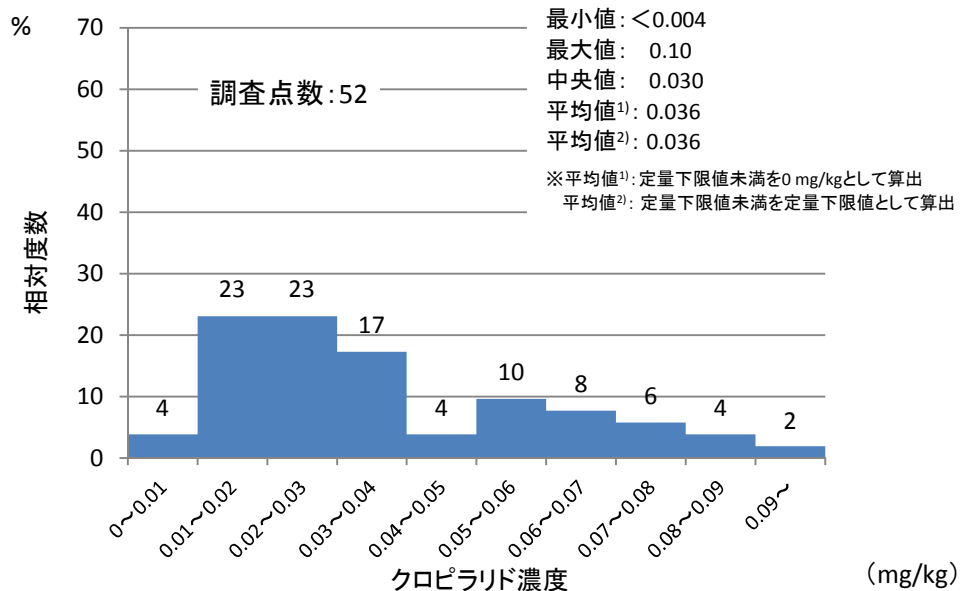


## 主に肉用牛(肥育)の牛ふんを原料としたもの

### 濃度分布

mg/kg	頻度
0~0.01	2
0.01~0.02	12
0.02~0.03	12
0.03~0.04	9
0.04~0.05	2
0.05~0.06	5
0.06~0.07	4
0.07~0.08	3
0.08~0.09	2
0.09~	1
合計	52

( $\leq x <$ )



(参考)

## 試料の採取及び分析

### 1 試料の採取

#### (1) 採取計画

##### ① 都道府県への配分

- ・ 地域的に偏りが生じないように、原則として堆肥生産者数を基に各都道府県に調査点数を配分しました。

##### ② 各都道府県における調査対象生産者の選定

- ・ 原料である牛のふん尿の供給元が特定の牛の種類・飼養形態(乳用牛、肉用牛(「肥育」、「繁殖」、「肥育と繁殖の一貫」))に偏らないよう、できるだけ各県の飼養経営形態の割合に応じて調査対象生産者を選定するよう各県に依頼しました。

#### (2) 採取方法

- ・ 堆肥生産者が保管している出荷用の堆肥のうち1ロットを選定し、当該ロットの堆肥の表層からスコップ等を用いてランダムに4カ所から等量ずつ採取しました。(合計で約500g)

#### (3) 採取時期

- ・ 平成29年1月～3月

### 2 試料の分析

#### (1) 分析機関

- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC)
- ・ ユーロフィン・フードアンドプロダクト・テストイング(株)

#### (2) 分析法

採取試料を40℃で70時間程度または65℃で5時間以上乾燥し、乾燥した試料をよく混和し分析用試料として5gを秤量。本分析用試料をアルカリ条件化でメタノール抽出し、精製後、LC-MS/MS (高速液体クロマトグラフ質量分析計) でクロピラリドを定量しました。

〔※ 詳細は「肥料等試験法 (2016)」(独立行政法人農林水産消費安全技術センター) 参照〕

#### (3) 精度管理

##### ① 検出下限値及び定量下限値の確認

各分析機関で、定量下限濃度付近のクロピラリドを含む試料を7点測定し、併行標準偏差から算出した分析用試料の検出下限値及び定量下限値が以下の条

件を満たすことを確認しました。

検出下限値：0.005 mg/kg 以下

定量下限値：0.010 mg/kg 以下

② 添加回収試験

分析作業日ごとに作業開始前と終了後に、クロピラリドの定量下限の5倍の濃度を添加した試料を分析し、回収率が70～120%の範囲であることを確認しました。

(4) 検出下限及び定量下限

① 分析用試料

検出下限値：0.005 mg/kg 以下

定量下限値：0.010 mg/kg 以下

② 堆肥（製品）

検出下限値：0.002 ～ 0.004 mg/kg 以下

定量下限値：0.002 ～ 0.008 mg/kg 以下

※ 分析用試料及び堆肥（製品）の水分含量が試料によって異なるため、堆肥（製品）中のクロピラリドの検出下限値及び定量下限値が異なります。