

報 文

## 国産仁果類における分析部位の取り扱いが 農薬残留濃度に与える影響<sup>#</sup>

矢島 智成\*, 藤田 眞弘, 飯島 和昭, 佐藤 清, 加藤 保博

一般財団法人残留農薬研究所

(2013年5月24日受付, 2013年9月27日受理)

### Effect of sample preparation to determine the pesticide residues in pome fruits

Tomonari YAJIMA,\* Masahiro FUJITA, Kazuaki IJIMA, Kiyoshi SATO and Yasuhiro KATO

*The Institute of Environmental Toxicology (IET), 4321 Uchimoriya-machi, Joso, Ibaraki 303-0043, Japan*

To evaluate the effect of separate analyses and the variation of residues in the different fruit portions, the residue levels of six kinds of pesticides in apples, Japanese pears and pears were determined. Both factors were estimated to compare the residue levels in the two types of size-reduced samples. For one of the size-reduced samples, pesticide residues were directly analyzed when fresh (A). For another sample, residues in both edible (B) and inedible (C) portions were separately analyzed, and then pesticide residue levels were calculated on a whole commodity basis (D). The pesticide residue levels in the inedible portions were equal to or higher than those in the edible portions (C/B: 1.57–2.38). There was no statistical significant difference in the other three residue datasets of the fresh, edible and calculated whole samples (A/B: 1.07–1.24 and A/D: 0.93–1.07). We did not observe the effects of the sample size reduction process or the separate portion analysis. © Pesticide Science Society of Japan

**Keywords:** pome fruits, sample size reduction, analytical portions, separately analysis, pesticide residue.

**Electronic supplementary materials:** The online version of this article contains supplementary materials (Supplemental Figure S1 and Table S1–S5), which are available at <https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jpestics/-char/ja/>

### 緒 言

食品中の残留農薬のリスク評価については、Codex 委員会 (Codex Alimentarius Commission) や経済協力開発機構などの国際機関を中心に、各国間の調和を図ってきている<sup>1,2)</sup>。わ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)<sup>3)</sup>

が諸外国と異なる農産物もあることから、国際的なリスク管理上の整合性に欠ける可能性がある。具体的には、りんご、日本梨および西洋梨の3種仁果類はわが国と諸外国で分析部位が異なる農産物の一つであり、Codex で定められる分析部位は全果実 (果梗を除く全果実) であるのに対し、わが国の現行規定は可食部 (花落ち、芯および果梗の基部を除去したもの) を分析部位としている。そのため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の発生が懸念される。

このような状況下で、わが国では2011年4月1日に作物残留試験に関するテストガイドライン<sup>4)</sup>が改訂され、従前からの可食部に加えて、除去部である非可食部 (花落ち、芯およ

<sup>#</sup> 付録資料はJ-Stageの日本農薬学会誌で閲覧できる。

\* 〒303-0043 茨城県常総市内守谷町4321

E-mail: yajima@iet.or.jp

© 日本農薬学会

Table 1. Pesticide information

	PHI (dilution factor × numbers of applications) <sup>a)</sup>	log $P_{ow}$ <sup>b)</sup>	Vapor pressure <sup>b)</sup>
Boscalid	1-d (2000 times × 3)	2.96	$7.2 \times 10^{-4}$
Flubendiamide	3-d (4000 times × 2)	4.2	$<1 \times 10^{-1}$
Flufenoxuron	14-d (2000 times × 2)	4.01	$6.52 \times 10^{-9}$
Imidacloprid	3-d (5000 times × 2)	0.57	$4 \times 10^{-7}$
Pyraclostrobin	1-d (2000 times × 3)	3.99	$2.6 \times 10^{-5}$
Simeconazole	7-d (2000 times × 3)	3.2	$5.4 \times 10^{-2}$

<sup>a)</sup> PHI: pre-harvest intervals after final application (dilution factors of the formulations × numbers of applications). <sup>b)</sup> A World Compendium, The Pesticide Manual, 14th edition; Tomlin, C.D.S. ed., British Crop Production Council, Hampshire, U.K. (2006).

び果梗の基部)も分別分析することが推奨された。欧州連合では、仁果類の作物残留試験において分別分析が規定されており、個別農薬についての知見も多い<sup>5)</sup>。しかしながら、日本独特の気象条件や栽培管理の影響が仁果類の分別分析に与える影響を評価するに十分な知見はなく、特に日本の主要農作物の一つである日本梨については、栽培形態や果実の形状も異なる西洋梨での残留データとの比較は困難である。著者らは、りんご中のシペルメトリンについて分析部位別の残留濃度を調査し、非可食部の残留濃度は可食部よりも高い傾向が認められるが、果実全体と可食部間の残留データに有意な差は認められないとの知見を報告した<sup>6)</sup>。しかしながら、前報の試験結果からは、物理的・化学的特性の異なる各種農薬や、りんご以外の仁果類における分別分析が残留分析結果に与える影響を推察することは困難であった。

そこで本研究では、仁果類の残留基準値の評価対象部位を、国際的な標準に対応させた場合の基礎的な知見を得ることを目的として、日本の一般的な農法に従い複数農薬を処理したりんご、日本梨および西洋梨を栽培して残留農薬試験を行った。供試農薬には、前報<sup>6)</sup>で調査対象としたシペルメトリンが比較的非極性 ( $\log P_{ow}=6.3$ )であったことを踏まえ、比較的高極性の高いイミダクロプリド ( $\log P_{ow}=0.57$ )<sup>7)</sup>と、それらの中間的な物理的・化学的特性を有する5種農薬を選択した (Table 1)。さらに、分析部位については同一個体から調製した2組の縮分試料間で、現行規定に従い可食部および非可食部に分別した場合と、国際標準に従って果実そのままを分析した場合での残留濃度を比較して、分析値の信頼性確保に資する有益な知見を得たので報告する。

## 実験方法

### 1. 試薬および機器

供試農薬は、市販のアドマイヤー顆粒水和剤 (イミダクロプリド 50%, バイエルクロップサイエンス)、カスケード乳剤 (フルフェノクスロン 10%, BASF ジャパン)、サンリット水和剤 (シメコナゾール 20%, 三井化学アグロ)、ナリア水

和剤 (ピラクロストロビン 6.8%, ボスカリド 13.6%, BASF ジャパン) およびフェニックス顆粒水和剤 (フルベンジアミド 20%, 日本農薬) の5種製剤を購入して使用した。イミダクロプリド、シメコナゾール、ピラクロストロビン、フルフェノクスロン、フルベンジアミドおよびボスカリドの各標準品は、和光純薬工業製または Dr.Ehrenstorfer 製の高純度品 (98.7%以上) を使用した。アセトニトリルは和光純薬工業製の残留農薬試験用または LC-MS 用を使用した。水は、日本ミリポア・リミテッド製の Milli-Q 純水製造装置で調製した高純度水を用いた。試料均一化用のミキサーには Russell Hobbs 3901JP (Salton Europe 製) を用いた。精製用の  $C_{18}$  ミニカラムは InertSep C18-C (1g/6mL, ジーエルサイエンス製) を使用した。フィルターユニットは Millex-LG (Millipore 製) を使用した。測定には Agilent 製の 1200 液体クロマトグラフおよび 6460 トリプル四重極質量分析計 (LC-MS/MS) を用いた。

### 2. 圃場における試料調製

りんご、日本梨および西洋梨の試料調製は、一般社団法人日本植物防疫協会に委託し、国内4カ所の果樹園において、わが国の一般的な栽培管理および作物残留試験ガイドライン<sup>4)</sup>に準拠して実施した。その際、果実への袋かけは行わなかった。薬剤処理は、5種製剤の2000~5000倍希釈液を適宜混用して、動力噴霧機を用いて450~500L/10aを7日間隔で2~3回散布した (Table 1)。この薬剤処理条件は、おおむね適用範囲内で最大の残留となるように設定したが、フェニックス顆粒水和剤については収穫前日までの使用が可能であるが収穫3日前までの散布とした。圃場試験の概要は Table 2 に示した。

りんごは青森県、山梨県および長野県の3圃場で、日本梨および西洋梨は茨城県および山梨県の各圃場でそれぞれ調製した。その内、日本梨および西洋梨は日本特有の栽培形態である棚仕立て栽培した。りんご、日本梨および西洋梨の品種は、各地域で代表的なものを選定した (青森県産りんご: 王

Table 2. Field experiment information

Sample (variety)	Field location, test period <sup>a)</sup>	Application <sup>b)</sup>	Sample weight (edible:inedible) <sup>c)</sup>	Weather data <sup>d)</sup>
Apple-1 (Ourin)	Aomori, Oct. 11–Nov. 1, 2009	450L/10a	306g/unit (87:13)	12.3°C, 1.8 mm
Apple-2 (Tsugaru)	Yamanashi, Oct. 13–Nov. 3, 2009	450L/10a	307g/unit (88:12)	14.0°C, 2.5 mm
Apple-3 (Fuji)	Yamanashi, Oct. 5–25, 2010	473L/10a	310g/unit (82:18)	17.5°C, 0.8 mm
Apple-4 (Tsugaru)	Nagano, Aug. 13–Sep. 1, 2010	500L/10a	318g/unit (77:23)	27.2°C, 3.6 mm
Japanese pear (Kousui)	Ibaraki, Jul. 28–Aug. 18, 2009	500L/10a	345g/unit (87:13)	25.1°C, 6.4 mm
Pear (Silver bell)	Yamanashi, Sep. 24–Oct. 13, 2011	500L/10a	443g/unit (77:23)	16.0°C, 0.4 mm

<sup>a)</sup> From the first application date to the sampling date. <sup>b)</sup> Application ratio. <sup>c)</sup> Weight ratios of edible and inedible portions expressed in parentheses. <sup>d)</sup> Mean temperature and total precipitation amount in the test period.

林, 山梨県産りんご: 収穫年順につがるおよびふじ, 長野県産りんご: つがる, 茨城県産日本梨: 幸水, 山梨県産西洋梨: シルバーベル). 各試料は圃場ごとに30個以上を採取し, 採取当日に冷蔵便で分析場所に発送した.

### 3. 分析法

#### 3.1. 試料の前処理

採取したすべての分析試料は, 到着後速やかに試料前処理した. 試料は, おのおのを縦に6分割したのから対角の2つを取り合わせ, 3組の縮分試料を作成した. 縮分試料の1組は, そのまま細切して果実試料とした. もう1組は, 「果肉および果皮」と, 「花落ち, 芯および果梗の基部」の2つに分別して細切して, それぞれ可食部および非可食部試料とした. さらに, 日本梨を除く残り1組の非可食部試料については, 「果梗の基部 (非可食部・上部)」と「花落ちおよび芯 (非可食部・下部)」とに分割して処理した. また, 2010年に採取した山梨県産りんごの内, 分割時に果梗の基部に明らかな内部裂果 (ツル割れ) が確認された6個体については, 内部裂果試料 (Supplemental Fig. S1) として分別して可食部, 非可食部・上部および下部の3部位に分けて分析した. それぞれの試料は, 密閉容器に入れて凍結保存 (-20°C設定) し, 分析直前にミキサーで均一化して分析試料とした.

#### 3.2. 分析操作

均一化試料20.0gにアセトニトリル100mLを加え, 30分間振とうした. 抽出物をろ紙を敷いた桐山ロートで吸引ろ過し, 残さをアセトニトリル50mLで洗い, 同様にろ過した. ろ液を合せアセトニトリルで200mL定容とし, その1mL (試料0.1g相当量) を分取した. 抽出液に水10mLを加え混合し, アセトニトリルおよび水を順次各5mLで前処理したC<sub>18</sub>ミニカラムに流下した. 次いで, アセトニトリル/水 (1:9, v/v) 混液10mLで容器内を洗浄し, これをC<sub>18</sub>ミニカラムに流下し, その流出液を捨てた. アセトニトリル/水 (8:2, v/v) 混液10mLを流下し, その溶出液を分取した. C<sub>18</sub>ミニカラムの溶出液をアセトニトリル/水 (8:2, v/v) 混

液で10mLに定容し (必要に応じて同混液で希釈), フィルターユニットを用いてろ過して検液とした.

#### 3.3. 定量

検液5μLをLC-MS/MSに注入して試料中の残留濃度を算出した. 本調査におけるすべての実試料は2連で分析し, その平均値で残留性を評価した. 検量線は, 各農薬0.05~2μg/L濃度のアセトニトリル/水 (8:2, v/v) 混合標準溶液5μLをLC-MS/MSに注入して作成した (定量限界0.01 mg/kg).

LC条件は, 分析カラムにZORBAX Eclipse Plus C18 (2.1 mm i.d. × 100 mm, 1.8 μm, Agilent製) を用いて, アセトニトリル (A) および5 mM酢酸アンモニウム水溶液 (B) のグラジエント条件 [A:B=10:90 (0.5 min)-1.5 min-60:40-5 min-95:5, v/v] を設定した. 流速およびカラム温度は, それぞれ0.5 mL/minおよび40°Cに設定した.

MS/MS条件は, エレクトロスプレーイオン化法を採用し, MRM法により測定した. 乾燥ガス温度は320°C, 乾燥ガス流量は5 L/min, ネブライザー圧力は45 psi, シースガス温度は400°C, シースガス流量は11 L/min, イオン導入電圧は3500 Vにそれぞれ設定した. コリジョンガスには窒素を使用した. 各分析対象物質の保持時間, モニタリングイオン, フラグメンター電圧, コリジョンエネルギーおよび測定モード (ポジティブモードまたはネガティブモード) の操作条件はSupplemental Table S1に示す.

#### 3.4. 分析法の妥当性

本研究における残留分析法は各農薬の公示分析法等<sup>8)</sup>を参照し, すべての分析対象農薬を迅速分析可能なように, C<sub>18</sub>ミニカラムにより精製し, LC-MS/MSを用いて定量する簡便な方法を検討した. その分析法は, 各ほ場の無処理試料を用いて, その妥当性を確認した後に各試料の分析に適用した.

分析法の妥当性確認として, 無処理試料の可食部, 非可食部および果実の3種部位別試料の分析を行った. その結果, 長野県産りんごの無処理区において, ピラクロストロ

ピンを可食部, 非可食部および果実試料で各0.02 mg/kg, フルベンジアミドを非可食部試料で0.01 mg/kg, ポスカリドを可食部, 非可食部および果実試料でそれぞれ0.03 mg/kg, 0.04 mg/kg および0.04 mg/kg 検出した. その他の無処理区試料の分析結果は, すべて定量限界未満であり, それらのクロマトグラム上に分析を妨害する夾雑ピークは認められなかった.

各試料に6種農薬が0.01~1.5 mg/kgとなるよう添加して, 分析操作に従い分析して回収率を算出した (Supplemental Table S2~4). 平均回収率は82~115%の範囲で, それらの相対標準偏差も13.6%以下と良好であった. なお, これらの回収率は前述した無処理区試料で検出された農薬の残留濃度を差し引いて算出した. また, 最長で168日間保存した各保存安定性試料の平均回収率 ( $n=2$ ) は70~104%の範囲であり, いずれの農薬においても保存期間中の安定性に問題は認められなかった (Supplemental Table S5).

## 結果および考察

### 1. 調査結果の概要

国内で定められている使用方法に従い6農薬を散布して栽培したりんご4試料と日本梨および西洋梨の計6試料から調製した各縮分試料を分析に供した. 各縮分試料を, 可食部と非可食部を分別せずに果実をそのまま分析した場合の残留濃度 (A: 果実実測値), 可食部と非可食部をそれぞれ分別分析

した残留濃度 (B: 可食部実測値, C: 非可食部実測値) をそれぞれTable 3に示した. また, 可食部と非可食部の重量比およびそれらの残留濃度B, Cから算出した果実としての計算値 (D: 全果実計算値), 可食部と非可食部の残留濃度の比率 (C/B), 可食部の残留濃度から果実の残留濃度を推察するための残留濃度比 (A/B), 縮分操作および可食部と非可食部の分別分析の影響を評価するための実測値と計算値の比率 (A/D) ならびに残留濃度A, BおよびDの3群間における有意差検定結果も合わせて記載した.

調査対象とした3種仁果類の内, 日本梨は, 西洋梨よりもりんごに類似した形状を有することや, 西洋梨よりりんごよりも凹凸の多い果皮を有することなどの作物形態での特徴がある. また, 本研究では, 日本梨および西洋梨は日本特有の栽培形態である棚仕立て栽培した. 本調査で採取したりんごの平均試料重量は306~318 g/個であり, 日本梨および西洋梨の平均試料重量はりんごよりも重くそれぞれ345 g/個および443 g/個であった (Table 2).

りんご4試料と日本梨および西洋梨での農薬別の残留濃度を比較した場合, りんごにおけるイミダクロプリドの残留濃度が日本梨や西洋梨よりも低い傾向であった (Fig. 1). イミダクロプリドは収穫の3および10日前にフルベンジアミドと混用散布され, 両薬剤の有効成分含量 (50%および20%) および希釈倍率 (5000倍および4000倍) から計算される単位面積当たりの有効成分投下量は, イミダクロプリドの方が

Table 3. Pesticides residue levels in various portions of pome fruits

	Residue levels, mg/kg <sup>a)</sup>				C/B <sup>b)</sup>	A/B <sup>c)</sup>	A/D <sup>d)</sup>	Result of Kruskal-Wallis test <sup>e)</sup>
	Fresh (A)	Edible portion (B)	Inedible portion (C)	Calculated whole (D)				
Boscalid	0.36 ± 0.04 (0.32-0.42)	0.29 ± 0.04 (0.26-0.37)	0.69 ± 0.38 (0.39-1.49)	0.35 ± 0.06 (0.29-0.44)	2.38	1.24	1.03	NS (0.0345)
Flubendiamide	0.23 ± 0.05 (0.14-0.28)	0.20 ± 0.05 (0.12-0.28)	0.36 ± 0.24 (0.18-0.87)	0.22 ± 0.05 (0.13-0.29)	1.80	1.15	1.05	NS (0.5999)
Flufenoxuron	0.16 ± 0.07 (0.08-0.26)	0.15 ± 0.06 (0.06-0.23)	0.29 ± 0.19 (0.15-0.66)	0.17 ± 0.07 (0.08-0.27)	1.93	1.07	0.94	NS (0.7643)
Imidacloprid	0.16 ± 0.11 (0.05-0.34)	0.14 ± 0.10 (0.04-0.28)	0.22 ± 0.11 (0.08-0.39)	0.15 ± 0.10 (0.06-0.31)	1.57	1.14	1.07	NS (0.8145)
Pyraclostrobin	0.16 ± 0.04 (0.12-0.23)	0.14 ± 0.03 (0.10-0.20)	0.29 ± 0.10 (0.20-0.47)	0.17 ± 0.03 (0.13-0.23)	2.07	1.14	0.94	NS (0.3231)
Simeconazole	0.13 ± 0.06 (0.05-0.20)	0.11 ± 0.06 (0.03-0.19)	0.25 ± 0.09 (0.11-0.38)	0.14 ± 0.06 (0.06-0.20)	2.27	1.18	0.93	NS (0.4770)

<sup>a)</sup> Overall mean of the measured residue levels in each portion from six pome fruits, and the calculated residue levels as whole fruit base from the values in the edible and inedible portions (minimum to maximum values). <sup>b)</sup> Difference between the residue levels in the edible (B) and inedible (C) portions. <sup>c)</sup> The correction factors were deduced, which can be used for estimation of residue levels expressed on the fresh portion (A) from the measured residue levels of edible portions (B). <sup>d)</sup> Difference between the measured residue levels in the flesh portions (A) and calculated residue levels as whole fruit base (D), which express the effect of sample size reduction process. <sup>e)</sup> Statistical significance in the residue values of A, B and D was estimated by the Kruskal-Wallis test, and then there is no significant difference in the result is expressed as NS.



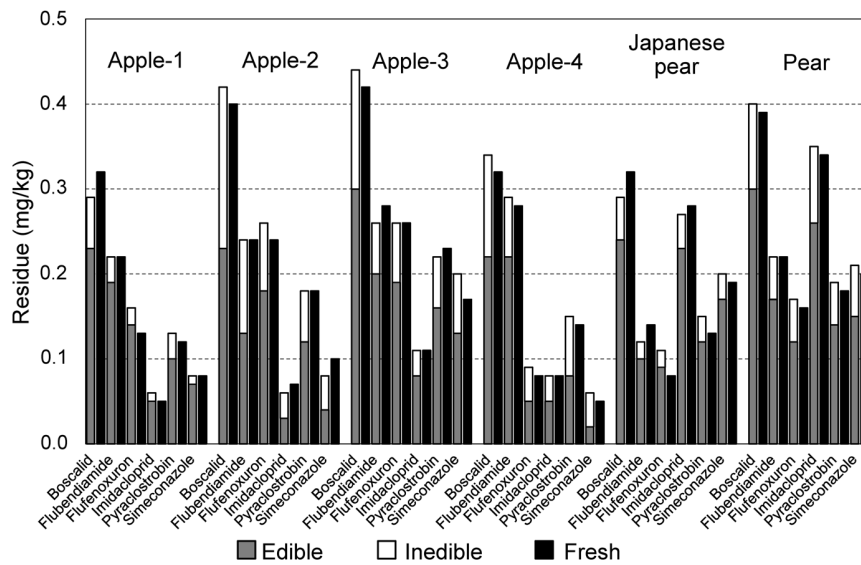


Fig. 1. Pesticide residue levels in apples (1: Aomori; 2 and 3: Yamanashi in 2009 and 2010, respectively; 4: Nagano), Japanese pears and pears. The left bar expresses the calculated residue level of fresh samples by separate analyses of the edible and inedible portions, and the right bar expresses the measured residue level of the fresh portion by direct analysis.

フルベンジアミドよりも2倍多い。日本梨および西洋梨ではイミダクロプリドの残留濃度は、フルベンジアミドの残留濃度よりも高く、この結果は、両農薬の有効成分投下量との関係に相応する妥当な結果と考えられた。一方、りんごにおけるイミダクロプリドの残留濃度は、フルベンジアミドの残留濃度よりも明らかに低く、この結果は両農薬の有効成分投下量との関係と相反した。この結果より、イミダクロプリドについては、他農薬と比較して水溶性が高いことから、りんご表面に付着しにくいことなどが推察された。イミダクロプリド<sup>9)</sup>およびフルフェノクスロン<sup>10)</sup>のりんご中における運命試験の報告事例では、ネオニコチノイド系殺虫剤であるイミダクロプリドについては、果肉への浸透移行性が認められるのに対し、フルフェノクスロンにおいては果肉への浸透移行性が認められなかったと報告されている。イミダクロプリド残留濃度の作物種による違いについては、他の調査対象農薬よりもイミダクロプリドの水溶性が高いことのほか、両作物種の果皮の性状の違いなどの影響も推察されたが、本調査では日本梨および西洋梨での例数が少ないため要因解析は困難であった。その他の5種農薬については、りんごと日本梨および西洋梨での残留傾向に有意な差異は認められなかった。

本調査において得られた残留濃度は、すべて各農薬の残留基準値<sup>11)</sup>未満であった。また、収穫前最短期間(1~14日間)などの農薬の処理条件や、試験期間中の気温や降雨などによる農薬の栽培環境中における揮散や流亡、分解などによる差異が残留データに与えた影響は認められなかった。仁果類に対する本調査全体としては、りんごにおけるイミダクロプリドの残留濃度が日本梨や西洋梨よりも低い傾向であったことを除き、農薬種、作物種、散布条件、栽培条件など各種

試験条件に由来する特徴的な知見は認められなかった。

## 2. 縮分操作と分別分析の残留濃度への影響

各試料の縮分試料における可食部実測値と非可食部実測値から求めた全果実計算値と、果実実測値をそれぞれプロットしてFig. 1に示した。縮分試料における果実実測値と全果実計算値の比率(A/D)の各農薬別の総平均値は、0.93(シメコナゾール)~1.07(イミダクロプリド)の範囲でほぼ一致しており、特定の農薬や試料において特異な変動は認められなかった。この結果から仁果類においては、試料の縮分操作および分別分析が農薬の残留濃度に与える大きな影響は無いものと推察された。

りんご、日本梨および西洋梨などの仁果類の分析部位は、諸外国では「果実全体」であるが、日本では「花おち、芯および果梗の基部を除去したもの(可食部)」と規定されている。国内で規定されている可食部の残留濃度から国際標準である果実全体での残留濃度を推察するための換算係数に相当する果実実測値と可食部実測値の比率(A/B)の農薬別の総平均値は、1.07(フルフェノクスロン)~1.24(ボスカリド)の変動幅であった(Table 3)。また、個別試料での果実実測値と可食部実測値の最大変動は2.0倍であった(2009年山梨県産りんごにおけるシメコナゾール)。

果実の残留濃度は、非可食部での残留濃度が相対的に高い(次項参照)、可食部の残留濃度より高くなる傾向であった。しかしながら、全果実重量に占める非可食部の重量比は低いため、果実と可食部での残留濃度の差は比較的小さかった。なお、全果実計算値を算出する際に必要となる可食部と非可食部の重量比は、りんごでは77:23~88:12の範囲

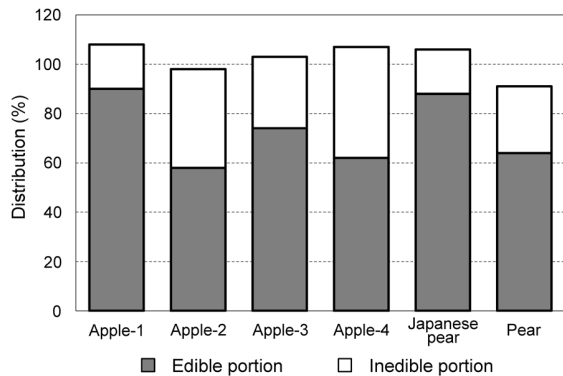


Fig. 2. Distributions of the overall mean residue amounts of six kinds of pesticides in edible and inedible portions of each pome fruit.

で、日本梨および西洋梨ではそれぞれ87:13および77:23であり、それらの重量比に作物種による明らかな差異はなかった (Table 2)。

2組の縮分試料における果実実測値と全果実計算値に、分別分析における可食部のみの残留濃度を加えた3群の残留データをKruskal-Wallis検定 (危険率5%) で解析した結果、これらの残留濃度間に有意差は認められなかった (Table 3, 検定統計量  $H=1.493$ , 臨界値  $\chi^2_{0.05}=5.991$ )。この結果から、現行規定に従い可食部を分析対象とする仁果類の残留性評価データと、分析対象全体を対象とする国際標準での残留性評価データとの間に大きな差異はないと推察された。

### 3. 非可食部での残留農薬分布

仁果類果実では、果梗の基部のくぼみに散布された農薬が蓄積するため、果実実測値、可食部実測値および非可食部実測値を比較した場合、いずれの試料においても非可食部実測値が高かった。非可食部実測値と可食部実測値の比率 (C/B) の農薬別の総平均値は、1.57 (イミダクロプリド) ~ 2.38 (ボスカリド) の変動幅であった (Table 3)。また、個別試料での非可食部実測値と可食部実測値の比率の最大値は6.8 (2009年山梨県産りんごにおけるシメコナゾール) であった。

可食部および非可食部の各農薬残留量を、果実の実測残留量で除し、各部位における残留農薬の分布率を算出して、6農薬の総平均として試料ごとに取りまとめて Fig. 2 に示した。試料別の総平均残留量としての非可食部への平均分布率は18~45%の範囲であり、その内、2009年の山梨県および長野県産の2つのりんご試料における非可食部への平均分布率はそれぞれ40および45%と他試料よりも高かった。この2つのりんご試料においては、一部試料で果実の内部裂果が認められたことから、果梗の基部の広さおよび深さなどの形状的な違いの他に果実の内部裂果の影響も疑われた。

可食部および非可食部での各部位における残留農薬の分布

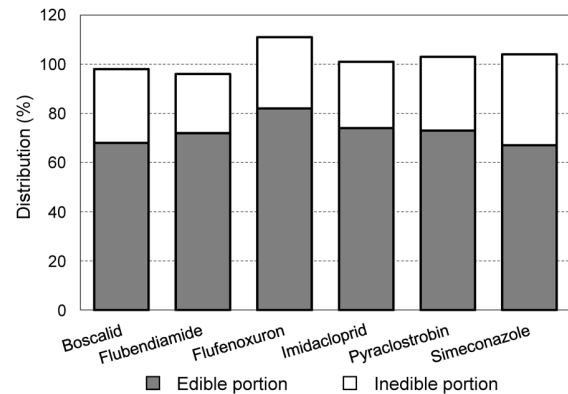


Fig. 3. Distributions of the overall mean residue amounts of each pesticide in edible and inedible portions of the six pome fruits.

率を算出した値を、6つの農薬ごとに取りまとめて Fig. 3 に示した。農薬別の総平均残留量としての非可食部での平均分布率は24~37% (フルベンジアミド~シメコナゾール) の範囲であり、農薬の極性や蒸気圧などの物理的・化学的性質との相関関係は認められなかった。

日本梨を除く5試料の非可食部を上部 (果梗の基部) および下部 (花落ちおよび芯) に細分して分析した結果を Table 4 に示す。西洋梨でのイミダクロプリドを除き、すべての試料で6種すべての農薬の残留濃度とも上部の方が下部より高い値を示した。上部/下部の比率はイミダクロプリドが0.9~7.0、シメコナゾールが1.6~25.3、ピラクロストロビンが1.4~25.3、フルフェノクスロンが1.8~29.3、フルベンジアミドが2.1~10.9、ボスカリドが2.4~20.9の範囲であった。浸透移行性を有するイミダクロプリドは、その他の農薬と比較して上部/下部の比率が小さく、非可食部の下方へ移行しやすい傾向が疑われた。

西洋梨の非可食部における残留濃度の上部/下部の比率は、いずれの農薬においてもりんごよりも低い値を示した。これは、西洋梨の果梗の基部におけるくぼみの面積が、りんごよりも相対的に小さいため、農薬が貯留する量が少ないことが原因と考えられた。また、りんごの非可食部の上部と下部における残留農薬の分布は試料間で大きく異なり、上部/下部の比率の低い青森県産試料では1.1~4.4であったが、比率が高い長野県産試料では3.2~29.3であった。非可食部内部での残留農薬の分布には、調製した圃場ごとに一定の傾向がみられたことから、農薬の物理化学的性質よりも、果梗基部の構造などの試料の形状や栽培環境、散布技術といった要因が与える影響が大きいものと考えられた。また、残留濃度の圃場間での変動幅が下部では小さく、上部で大きい傾向が認められたことから、上部での農薬残留量の方が前述した試料の果梗基部の構造や、農薬散布のような試験条件の影響を受けやすいことが示唆された。

**Table 4.** Distributions of pesticides residues in inedible portions of pome fruits

	Pesticide	Residue levels, mg/kg		Top/bottom
		Top <sup>a)</sup>	Bottom <sup>b)</sup>	
Apple-1 (Aomori in 2009)	Boscalid	1.05	0.32	3.3
	Flubendiamide	0.36	0.14	2.6
	Flufenoxuron	0.24	0.13	1.8
	Imidacloprid	0.13	0.12	1.1
	Pyraclostrobin	0.57	0.13	4.4
	Simeconazole	0.22	0.12	1.8
Apple-2 (Yamanashi in 2009)	Boscalid	3.62	0.40	9.1
	Flubendiamide	1.74	0.24	7.3
	Flufenoxuron	0.86	0.24	3.6
	Imidacloprid	0.21	0.14	1.5
	Pyraclostrobin	1.06	0.18	5.9
	Simeconazole	0.85	0.14	6.1
Apple-3 (Yamanashi in 2010)	Boscalid	2.78	0.24	11.6
	Flubendiamide	1.52	0.14	10.9
	Flufenoxuron	1.04	0.11	9.5
	Imidacloprid	0.70	0.10	7.0
	Pyraclostrobin	1.26	0.09	14.0
	Simeconazole	0.28	0.13	9.8
Apple-4 (Nagano in 2010)	Boscalid	2.30	0.11	20.9
	Flubendiamide	1.28	0.12	10.7
	Flufenoxuron	0.88	0.03	29.3
	Imidacloprid	0.32	0.10	3.2
	Pyraclostrobin	1.01	0.04	25.3
	Simeconazole	0.76	0.03	25.3
Pear (Yamanashi in 2011)	Boscalid	0.94	0.40	2.4
	Flubendiamide	0.44	0.21	2.1
	Flufenoxuron	0.35	0.19	1.8
	Imidacloprid	0.44	0.48	0.9
	Pyraclostrobin	0.33	0.24	1.4
	Simeconazole	0.43	0.27	1.6

<sup>a)</sup>The basal portion without stem of the inedible portion. <sup>b)</sup>The core and calyx portion of the inedible portion.

#### 4. りんご試料における内部裂果の残留農薬分布への影響

2010年の山梨県産りんごにおいて目視観察により内部裂果が認められた一部試料と、内部裂果が認められない正常試料を、可食部と非可食部の上部と下部に分別して求めた残留濃度をプロットしてFig. 4に示した。非可食部における残留濃度の上部/下部の比率は、内部裂果が認められない正常試料の場合では7.0~14.0であったのに対し、内部裂果試料では1.7~3.5と明らかに低かった。また、可食部、非可食部・上部および下部の分析部位別に比較した場合、内部裂果試料

の可食部での残留濃度は正常試料に対して0.70~1.10倍（平均0.92倍）と同等であったが、内部裂果試料の非可食部・上部での残留濃度は正常試料に対して0.25~0.60倍（平均0.36倍）と明らかに低く、内部裂果試料の非可食部・下部での残留濃度は正常試料に対して1.20~1.78倍（平均1.39倍）とすべての農薬が高かった。これらの結果から、内部裂果試料では果梗の基部にたまった残留農薬が非可食部の下方に浸透したものと推察された。しかしながら、果実全体に対する残留農薬の可食部と非可食部への分布率については、内部裂

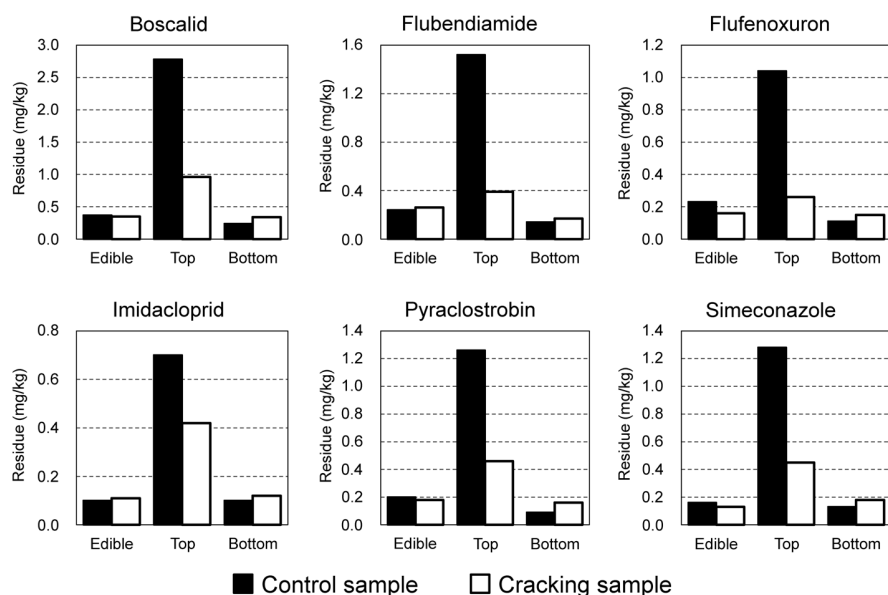


Fig. 4. Pesticide residue levels in non-cracking (black bar on the left) and cracking (white bar on the right) apples from the Yamanashi orchard in 2010. The sample was separately analyzed in three portions: edible, inedible top (basal portion of the stem), and inedible bottom (mixture of the core with calyx) portions.

果の影響は認められなかった。

### ま と め

りんご、日本梨および西洋梨の計6試料における部位別の残留農薬調査の結果から、非可食部においては可食部よりも比較的高濃度で農薬が残留することが確認された。そして、非可食部への残留農薬の分布には、仁果類に特有の試料形状や内部裂果などが影響していることが確認されたが、果実全体としては残留量の差異は最大でも2倍程度であった。農薬別評価では、イミダクロプリドが作物種間での残留性や非可食部内での残留分布において、他5農薬と異なる挙動を示した。全体としては仁果類における農薬の残留性について、農薬種、作物種、散布条件、栽培条件など各種試験条件に由来する特徴的な知見は認められなかった。これらの知見は、前報でのりんご中のシペルメトリンでの知見とおおむね合致していた。

2組の縮分試料における果実実測値と全果実計算値に、可食部だけの残留濃度を加えた3群の残留データ間に、統計的な有意差は認められなかった。したがって、現行規定に準拠した可食部での残留評価を、国際標準に準拠した果実全体としての残留評価に移行した場合、非可食部の残留濃度が比較的高めな場合においても、最終的な残留評価には著しく大きな影響を与える可能性は低いと示唆された。

本調査から、分別分析は、仁果類の可食部における残留量の精密な暴露評価に資する有用な知見が得られた。また、圃場を代表する残留濃度を求めるためには可能な限り縮分操作などの変動要因は除外することが望ましいと考えられるが、

本調査結果においては、縮分操作および分析部位の取り扱いが残留分析結果に与える明らかな影響は認められなかった。

### 要 約

分別分析および分析対象部位の違いが、仁果類の残留濃度に及ぼす影響を評価するため、りんご、日本梨および西洋梨について、6種農薬の残留性を調査した。その影響は、縮分試料の一方をそのまま果実として得た残留濃度(A)と、他方の縮分試料を可食部(B)と非可食部(C)に分別分析した残留濃度および果実全体に換算した残留濃度(D)を比較して評価した。その結果、非可食部には可食部よりも比較的高濃度で農薬が残留することが確認された(C/B: 1.57~2.38)。果実、可食部および全果実換算値の3つの残留データ間には統計的な有意差は認められなかった(A/B: 1.07~1.24, A/D: 0.93~1.07)。本調査においては、試料の縮分操作や分別分析が仁果類の残留濃度に及ぼす影響は認められなかった。

### 謝 辞

本研究は厚生労働省科学研究費補助金(食品の安心・安全確保推進研究事業)の一環として行われた。試料調製でご協力いただきました、一般社団法人日本植物防疫協会ならびに関係者の皆さまに厚く御礼申し上げます。

### 引用文献

- 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) "Test No. 509: Crop Field Trial," OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, 2009.
  - 3) 分析部位 (検体): 厚生労働省告示第499号, 2006年11月29日付け.
  - 4) 農林水産省農産園芸局長通知, 12農産8147号, 2000年11月24日付け (最終改定2011年4月1日).
  - 5) "General Recommendations for the Design, Preparation and Realization of Residue Trials," Directorate General for Agriculture VI B II-1, APPENDIX B, Commission of the European Communities, European Union, 1997.
  - 6) 藤田真弘, 矢島智成, 浜野浩子, 逆井美智子, 飯島和昭, 佐藤清: 農薬誌 37, 183-189 (2012).
  - 7) C. D. S. Tomlin (eds.): "The Pesticide Manual, Fourteenth Edition," British Crop Production Council, Hampshire, 2006.
  - 8) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知, 食安発第0124001号, 平成17年1月24日.
  - 9) イミダクロプリド農薬評価書 (第2版): 食品安全委員会 (2010年), <http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20100125001/> (2013年8月7日閲覧).
  - 10) フルフェノクスロン農薬評価書 (第2版): 食品安全委員会 (2011年), <http://www.fsc.go.jp/fsciis/evaluationDocument/show/kya20100618448/> (2013年8月7日閲覧).
  - 11) 食品, 添加物等の規格基準: 厚生省告示第370号, 1959年12月28日付け (最終改正2012年12月28日).