

山梨県産ワインと果汁、及びぶどうにおける 残留農薬実態調査

小泉 美樹、風間 大吾、小田切 幸次、小林 浩

The survey of pesticide residue of wine, fruit juice,
and grape produced in Yamanashi

Miki KOIZUMI, Daigo KAZAMA, Kouji OTAGIRI and Hiroshi KOBAYASHI

キーワード: 山梨県産ワイン, 残留農薬, 実態調査

平成 20 年初頭に発生した冷凍餃子における農薬成分混入事件を受け、加工食品に対する残留農薬試験法の整備が必要と考えられ、その対象となる加工食品のひとつとして、ワインが考えられる。

ワインは当県において、主要な特産物のひとつである。図 1¹⁾に示す通り、山梨県は国内におけるワインの製成量全体の 40%を占め、日本一となっており、2 位の神奈川県とは 11%の差がある。また、平成 22 年度から輸出も開始したことから、当県産ワインの安全性に対するチェック体制を確立することが課題となっている。

そこで、当所において、現行の残留農薬試験²⁾を用いて、当県産ワイン中の残留農薬の実態調査を行ったので報告する。

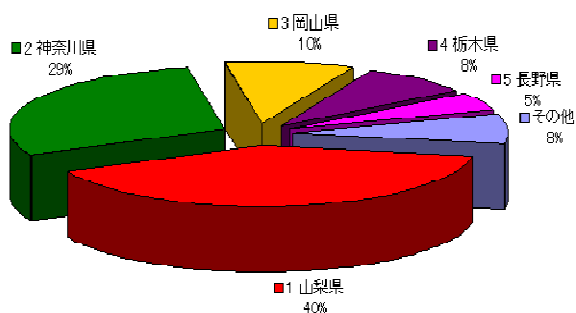


図 1 平成 20 年度都道府県別ワインの製成量

調査方法

1. 試料

2004～2007 年に県内において加工され、原料も県内産(一部、県外産、輸入品をブレンドしたものを含む)であるワイン 33 検体、及び比較対象として 2008～2009 年に収去検査を行った県内加工ぶどう果汁 19 検

体(一部、県外産、輸入品の原材料を含む)、及び 2008～2009 年に収去検査を行った県内産食用ぶどう 35 検体を用いた。

このうち、ワインについて、表 1 に示した。

表 1 試料詳細(ワイン)

原材料(品種)	色	原材料(品種)	色
山梨県産ベリーA	赤	山梨県産、青森県産ぶどう	白
山梨県産甲州	白	山梨県産ぶどう	赤
山梨県産ベリーA	赤	山梨県産ぶどう	白
山梨県産甲州	白	山梨県産甲州	白
山梨県産ぶどう	白	山梨県産ぶどう	赤
山梨県産ぶどう	赤	山梨県産ぶどう	白
山梨県産ぶどう	白	山梨県産ぶどう	赤
山梨県産ぶどう	白	山梨県産ぶどう	白
山梨県産ブラッククイーン種、ベリーアリカント種	赤	山梨県産甲州	白
甲州	白	山梨県産甲州	白
山梨県産ぶどう	赤	山梨県産ベリーA	赤
山梨県産ぶどう(甲州)	白	山梨県産甲州、醸造専用種	赤
山梨県産ベリーA	赤	山梨県産甲州、醸造専用種	白
山梨県産甲州、ベリーA	ロゼ	山梨県産ベリーAカベルネ	赤
山梨県産、長野県産ぶどう	赤	山梨県産甲州	白
山梨県産ベリーA	赤	山梨県産甲州	白
山梨県産ぶどう(甲州)	白		
		赤ワイン	14
		白ワイン	18
		ロゼワイン	1
		計	33

2. 検査項目

対象項目とした農薬成分は、ポジティブリスト制度導入後、当所にて一斉試験を行っている農薬 220 項目³⁾、及び一斉試験法項目外であるが、参考としてアセフェート、メタミドホス、チオファネートメチル、MBC(いずれも LC/MS/MS にて測定)の全 224 項目のうち、5 回の繰り返し添加回収試験を実施し、その回収率が 70～120%であったものの結果を有効とした。

3. 試験方法

公定法に準拠し、分析下限値は 0.001 $\mu\text{g/g}$ とした。

4. 分析機器

GC/MS/MS:

Agilent 6890N/Waters Quattro micro GC

カラム:

InertCap 5Ms/Sil+GD(i.d.0.25mm×30+2m df0.25
μm GL サイエンス社製)

LC/MS/MS:

Waters alliance 2695/Waters Quattro micro API

カラム:

Waters Atlantis dC18(粒径 3 μm 2.1×150mm)

結果と考察

1. 添加回収試験結果

回収率について、赤ワイン、白ワイン間で添加回収試験に有意の差は認められなかった。また、GC/MS 一斉試験対象農薬は、LC/MS 一斉試験対象農薬よりも回収率が良い傾向が認められた。これは、前処理工程の液-液分配の際に、LC/MS 一斉試験対象農薬の水層への移行があった可能性が考えられる。

なお、参考とした一斉試験項目外の 4 成分のうち、回収率が 70~120%となったのは、MBC であった。これは、ベノミル等の分解過程で生成される。本県では、ベノミルの使用頻度が高いため、一斉試験法における取扱の可否を調査中であるため、参考値として掲載した。また、本調査において対象検体とした生食用ぶどうでは、農薬使用履歴からベノミルの使用が認められたため、MBC をベノミルの分解物と推定して取り扱った。

2. 県内産ワイン中の残留農薬

検出農薬及び検出濃度は図 2 に、実態調査として評価した対 ADI 比は図 3 に示したとおりであった。

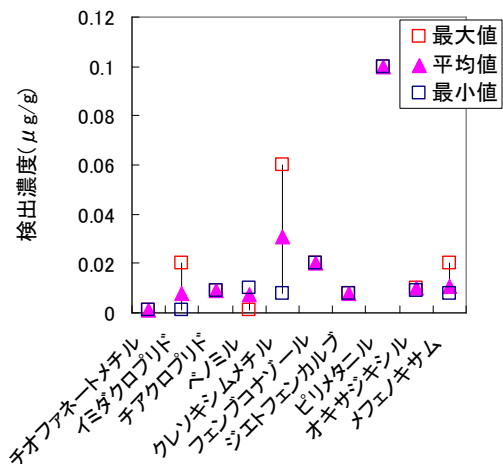


図 2 ワインにおける残留農薬試験結果

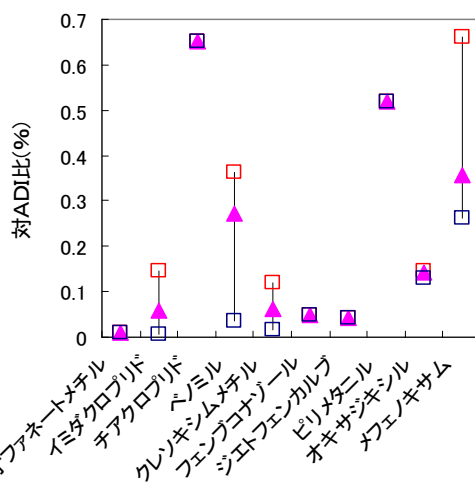


図 3 ワインにおける対 ADI 比 (%)

検出率が高かったのはクレソキシムメチル、ベノミル (MBC) であった。検出濃度は、全体的に生食用ぶどう (図 6、7) より低い値となった。他県の調査⁴⁾ でみられたイプロジオンの検出は認められなかった。なお、チオファネートメチルは、一斉項目外であり、かつ添加回収試験において 70~120% を満たせなかった項目であるため、参考として掲載した。

3. 県内加工果汁中の残留農薬

検出農薬と検出濃度は図 4 に、実態調査として評価した対 ADI 比は図 5 に示したとおりであった。

県内加工ぶどう果汁からは、農薬 3 成分が検出された。複数検体からの検出が認められたクレソキシムメチルの検出率は約 30% あったが、メキシクロール、イミダクロプリドは 1 検体からのみの検出であった。

クレソキシムメチルが検出の 1 検体、及びイミダクロプリドが検出された検体における検出濃度は、加工食品に適用が推定される一律基準 (0.01 μg/g) を超過した。しかし、果汁は原材料の基準値を適用できる簡易な加工品であることから、ぶどうの基準値であるクレソキシムメチル 15 μg/g、イミダクロプリド 3 μg/g を適用した。

また、果汁はワインと比較すると検出農薬数は少ない。これはワインと果汁の製造方法が異なることに起因すると思われる。

ワインは原材料となるぶどうの洗浄は行わず、発酵工程においても酵母による自家発熱のみの加熱であり、発酵工程において高温になる場合は、冷却を行う。対して、果汁の製造工程では原材料の洗浄や加熱処理が行われる。

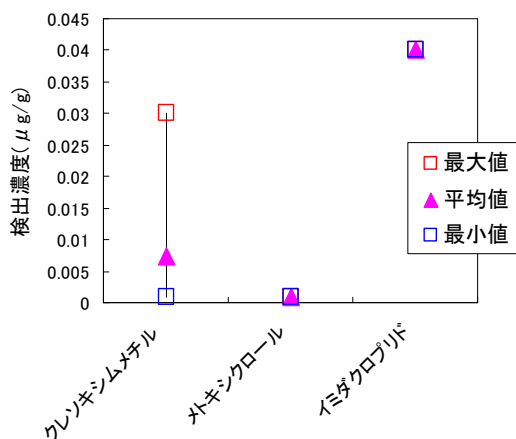


図 4 果汁における残留農薬試験結果

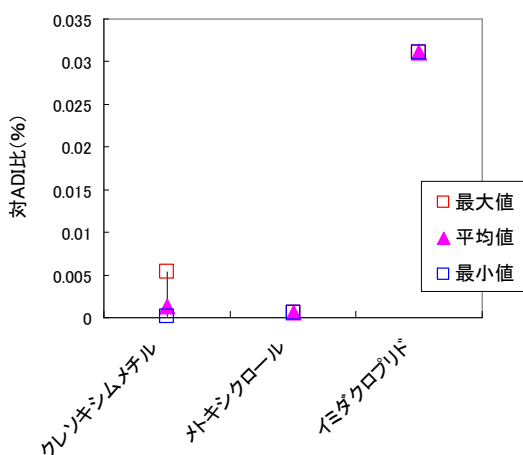


図 5 果汁における対 ADI 比 (%)

4. 県内産生食用ぶどうの残留農薬

検出農薬と検出濃度は図 6 に、実態調査として評価した対 ADI 比は図 7 に示したとおりであった。

加工品と生食用間では、検出農薬の種類、濃度、検出率等で差が認められた。

ワイン及び、果汁(加工品)において、複数検体からの検出が認められ、検出率も約 30%と高かったのは、クレソキシムメチルであった。しかし、生食用ぶどうでは、クレソキシムメチルの検出率は、約 6%であり、とくに高いとはいえない。

また、全体的に加工品と比較すると検出濃度が高かった。これは、加工品において、加工過程において洗浄や過熱等によって農薬成分が除去、分解されることが、原因と考えられる。

また、検出農薬数が、加工品と比較して多いのは、上記の原因の他、加工品に用いる醸造用ぶどうと生食用ぶどうの生育状況、防除状況の違いに因るものと考えられる。生育状況、防除状況の違いについては、5. にお

いて後述したとおりである。

対 ADI 比は、全国における農薬摂取実態調査の結果よりも、全体的に低い値となった。これは、農薬実態調査に基づいた安全性評価⁵⁾においても認められた当県の特異性であるが、原因については特定できず、引き続き調査が必要である。

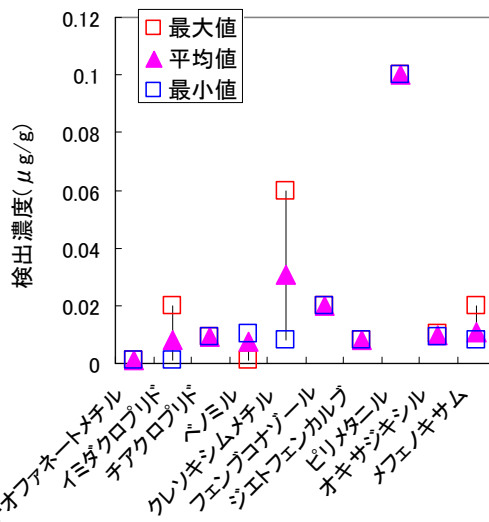


図 6 生食用ぶどうにおける残留農薬試験結果

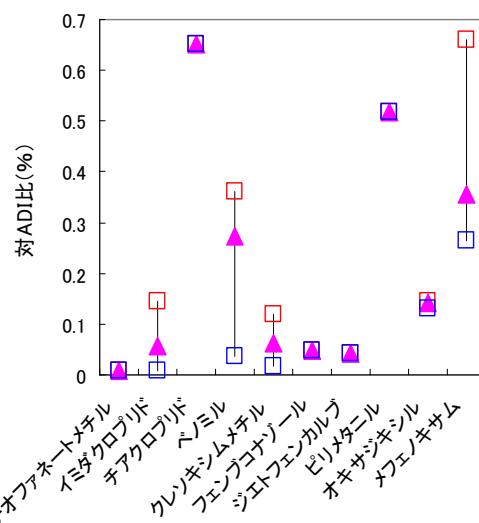


図 7 生食用ぶどうにおける対 ADI 比 (%)

5. 生食用と醸造用ぶどうの使用農薬の差異

当所では、県内産農産物の残留農薬試験の際に、農薬使用履歴を入手し、整合性の確認を行うとともに、ドリフトの有無を確認している。その調査結果より、農薬の使用状況について、生食用は表 2 に醸造用は表 3 に示した。但し、表 3 は本調査に用いたワインのものではないことを了承いただきたい。なお、検出率は、農薬使用数を農薬使用履歴提出数で除して求めた。

表 2 生食用ぶどうの農薬使用状況(2008~2009)

使用農薬名	使用率	使用農薬名	使用率
アゾキシストロビン	57.9	DMTP	21.1
イプロジオン	5.3	NAC	10.5
イミベンコナゾール	10.5	MEP	21.1
カルタップ	15.8	PAP	5.3
キャプタン	21.1	アクリナトリン	52.6
クレソキシムメチル	21.1	アセタミプリド	63.2
ジエトフェンカルブ	10.5	アセフェート	31.6
シプロジニル	57.9	イミダクロプリド	78.9
シモキサニル	52.6	カルタップ	5.3
ストレプトマイシン	5.3	クロチアニジン	5.3
石灰硫黄合剤(硫黄)	68.4	殺 虫 剤 クロルフェナピル	31.6
チウラム	21.1	酸化フェンブタズ	21.1
チオファネートメチル	21.1	ジノテフラン	21.1
有機銅	47.4	テブフェンピラド	5.3
トリフルミゾール	15.8	ダイアジノン	5.3
ファモキサドン	52.6	チアクロプリド	15.8
フェリムゾン	5.3	トラロメトリン	10.5
ブトレマイシン	15.8	フェンピロキシメート	5.3
フラサイド	5.3	ブプロフェジン	31.6
フルジオクソニル	57.9	フルバリネート	42.1
ベノミル	73.7	ペルメトリン	15.8
ホセチル	52.6	マラチオン	10.5
マンゼブ	94.7	ミルベメクチン	10.5
メタラキシル	21.1		
メパニピリウム	5.3		

※使用率=(農薬使用数/農薬使用履歴提出数)*100

表 3 醸造用ぶどうの農薬使用状況(2008~2009)

使用農薬名	使用率	使用農薬名	使用率
クレソキシムメチル	100	MEP	100
シモキサニル	100	イミダクロプリド	50
石灰硫黄合剤(硫黄)	50	殺 虫 剤 カルタップ	50
チオファネートメチル	50	クロチアニジン	50
テブコナゾール	50	スピノサド	100
銅	50	トラロメトリン	50
ファモキサドン	100	フェンピロキシメート	50
フェンブコナゾール	50		
ベノミル	50		
マンゼブ	100		

※使用率=(農薬使用数/農薬使用履歴提出数)*100

県内産生食用ぶどうは、降水量が多く、気温が高い時期に結実することから、薬剤を複数回使用して防除が行われる。また、贈答用とされることが多く、見栄えを良くする必要があることから、多種の薬剤が使用されるもの特徴である。

これに対して、県内産ぶどうの中で、とくに醸造用ぶどうに用いられる甲州種は結実の時期が遅いことと、贈答用としての使用が目的ではないことから、見栄えの点からも、生食用ぶどうほど頻りに防除が行われていない。これが加工品と生食用ぶどうにおける検出農薬数の差の原因と考えられる。

まとめ

ワインの試験結果として、殺虫剤 2 項目及び殺菌剤 7 項目を検出した。中でもベノミル(MBC)、クレソキシムメチルは 30%以上の検体から検出された。濃度は 0.001~0.01 $\mu\text{g/g}$ であり、いずれの検出農薬もぶどうの残留基準値の 5%に満たなかった。また、残留農薬検出数も

生食用ぶどうと比較すると低くなった。これは加工工程中に分解等が進行したためと考えられる。

山口ら⁴⁾の試験結果によると、国産ワインではイプロジオン及びメタラキシルの検出率が高いが、当結果ではイプロジオンの検出は認められなかった。本調査に用いた検体は、その 90%以上が当県産ぶどうのみを原材料としており、当県においてぶどうの防除にイプロジオンの使用が少ない(生食用ぶどうにおいて、使用率 5%程度)ことが、原因として考えられた。

果汁からはクレソキシムメチル、メキシクロール及びイミダクロプリドが検出された。最大検出濃度はクレソキシムメチルで 0.3 $\mu\text{g/g}$ であった。

生食用ぶどうと加工品において、検出濃度と検出率に差が認められた。これは、防除方法、製造工程の差が原因と考えられた。

本調査において、当県産ワイン中の農薬残留濃度は対農薬残留基準値に対して非常に低く、安全上の問題はないと考えられた。

謝 辞

本調査を行うにあたり、農薬使用履歴(防除日誌)の収集をしていただいた旧衛生監視指導センター・広域食品監視課及び、現衛生薬務課・広域担当の職員の皆様に深謝いたします。

参考文献

- 1) <http://www.pref.yamanashi.jp/wine/>山梨ワイン百科 HP
- 2) 平成 17 年 1 月 24 日食安発第 0124001 号「食品中に残留する農薬、飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法」における一斉分析法「GC/MS による農薬等の一斉試験法(農産物)」
「LC/MS による農薬等の一斉試験法 I (農産物)」
- 3) 小泉美樹ら: 山梨県に流通する食品の残留農薬試験について(2006~2008), 山梨衛公研年報 第 52 号,36-45(2008)
- 4) 大阪市立環科学研究報告第 65 集,38-43(2003)
- 5) 小泉美樹ら: 残留農薬実態調査による県内に流通する農産物の安全性評価, 山梨衛環研年報 第 54 号,60-63(2010)