

# ぶどうの品種間における残留農薬試験の 妥当性評価に及ぼす影響

山本敬男 小泉美樹 小林 浩

Pesticides Residue Test between Grape Varieties Effect on Validity Evaluation

Takao YAMAMOTO, Miki KOIZUMI and Hiroshi KOBAYASHI

キーワード：残留農薬、妥当性評価、ぶどう、品種

ぶどうは本県の主要農産物であり、ぶどうの残留農薬収去検査は8月初旬から10月中旬まで、複数回にわたって行われる。例年、収去検査を行うぶどうの品種は、主にデラウェア、巨峰、甲斐路、甲州の4品種である。これらの品種を6~8検体ほど収去し検査を行い、検査時には添加回収試験を同時に行っている。収去検査時に実施する添加回収試験は、回収率が70%~120%に入る農薬の数が品種によってかなり異なっている。

現在、収去検査の結果書作成に用いている妥当性評価結果は、巨峰(種なし)を試料として実施した結果を採用している。昨年度まで実施していた、「果実中残留農薬試験における妥当性評価不適を起こす要因の検討」<sup>1)</sup>では、このぶどうの妥当性評価結果と多品種の実験結果を比較検討した。その結果、種子のある品種や粒の小さい品種は、妥当性評価結果が大きく異なっている可能性が示唆された。

ぶどうは、品種によって果皮と果肉の割合が大きく異なるとともに、同じ品種でも栽培方法により種子の有無が異なるなど違いが大きい。そのため、ぶどうの品種ごとに妥当性評価を行い品種間の差異を確認するとともに、評価結果に及ぼす影響を検討したので報告する。

## 調査方法

### 1 検討対象試料

試料は、デラウェア(種子なし)、巨峰(種子なし)、甲州、甲斐路、マスカットベリーA、シャインマスカット(種子なし)、の6品種を使用した。品種ごとに、花梗を外してホモジナイズしたもの(全体)、果肉のみを集めてホモジナイズしたもの(果肉)、果皮のみあるいは果皮と種子を集め、果皮が付いていた果肉と同重量の水を加えてホモジナイズしたもの(果皮+種子)を作成

して試験した。

### 2 妥当性評価

枝分かれ試験は、一人の試験者が添加濃度 0.01  $\mu\text{g/g}$  および 0.1  $\mu\text{g/g}$  について、同一の試料を1日に5併行実施する方法で行った。ホモジナイズした試料 20g に、試料中で 0.01  $\mu\text{g/g}$  および 0.1  $\mu\text{g/g}$  となるように混合標準液を添加して良く混合した後、アセトニトリル 50mL を加えて一晩放置した。その後、既報<sup>2)</sup>に基づいて試料溶液の調製を行い、GC/MS/MS および LC/MS/MS で分析を行った。得られた結果から、農薬 311 物質それぞれの添加濃度について真度と併行精度を計算し、ガイドラインに示された目標値をすべて満たした項目を妥当性評価適合と判定した。検討した 311 物質と使用機器を表 1 に示した。

表 1-1 LC/MS/MS による検討物質

農薬名		
MBC	クロリダゾン	フェノキサプロップ-エチル
アザメチホス	クロロクスロン	フェノキシカルブ
アシベンゾラル-S-メチル	シアゾファミド	フェリムゾン(E体)
アジンホスメチル	ジウロン	フェリムゾン(Z体)
アセフェート	シクロエート	フェンアミド
アゾキシストロピン	シクロプロトリン	フェンピロキシメート(E体)
アニロホス	シフルフェナミド	フェンピロキシメート(Z体)
アベルメクテンB1a	ジフルベンズロン	ブタフェナシル
アルジカルブ	シプロジニル	フラチオカルブ
アルドキシカルブ	シメコナゾール	フラマトビル
イソキサフルトール	ジメチリモール	フルフェナセット
イプロバリカルブ	ジメトモルフ	フルフェノクスロン
イマザリル	シラフルオフェン	プロバキサホップ
イミダクロプリド	スピノシン	ヘキサフルムロン
インダノファン	ダイムロン	ヘキシチアゾクス
インドキサカルブ	チアクロプリド	ベンシクロン
エポキシコナゾール	チアベンダゾール	ベンゾフェナップ
オキサジクロモヘン	チアメキサム	ベンダイオカルブ
オキサミル	チオジカルブ	ベントキサゾン
オキシカルンボキシシ	テブチウロン	ボスカリド
オリザリン	テブフェンジド	ミベルメクテンA3
カルバリル	テフルベンズロン	メソミル
カルプロバミド	トリチコナゾール	メタベンズチアズロン
キザロホップ-エチル	トリフルムロン	メチオカルブ
クミルロン	ナプロアニリド	メチシフェンジド
クロキントセットメキシル	ノバルロン	メニビリム
クロチアニン	ピラクロストロピン	モリニューロン
クロフェンチジン	ピラゾリネート	リニューロン
クロマフェンジド	ピリフタリド	ルフェヌロン
クロラントラニプロール	ピリミカーブ	

表 1-2 GC/MS/MS による検討物質

農薬名			
BHC(α)	クロルタールジメチル	トリアレート	フルジオキシニル
BHC(β)	クロルチン(cis)	トリシクロゾール	フルシトリン
BHC(γ)	クロルチン(trans)	トリブホス	フルチアセトメチル
BHC(δ)	クロルピリホス	トリフルラリン	フルトラニル
EPN	クロルピリホスメチル	トリフロキシストロピン	フルバリネート
op-DDT	クロルフェナピル	トルクロホスメチル	フルミオキサジン
pp-DDD	クロルフェンビホス(E+Z)	トルフェンピラド	フルミクロラクベンチル
pp-DDE	クロルプロファム	ナプロバミド	フルリドン
pp-DDT	クロルベンジレート	ニトロタールイソプロピル	プレチラクロール
XMC	クロロタロニル	ノルフルラゾン	プロシメジン
アクリナトリン	シアナジン	バクロプロラゾール	プロチオホス
アザコナゾール	シアノホス	バラチオン	プロバクロール
アセタミプリド	ジエトフェンカルブ	バラチオンメチル	プロバジン
アセトクロール	ジクロシメチル	ハルフェンプロックス	プロバニル
アトラジン	ジクロフェンチオン	ピテルタノール	プロバニルギト
アメリン	ジクロホップメチル	ピフェノックス	プロビコナゾール
アラクロール	ジクロラン	ピフェントリン	プロビザミド
アルドリン	ジコホール	ピベロホス	プロビドロジャクモン
デルタリン	ジコホール分解物	ピラクロホス	プロフェノホス
アレシリン	シハロトリン	ピラゾホス	プロボキシル
イソキサチオン	シハロホップチル	ピラフルフェンエチル	プロマンシ
イソフェンホス	ジフェナミド	ピリダフェンチオン	プロメトリン
イソフェンホスオキソン	ジフェンコナゾール	ピリダベン	プロモプロチド
イソプロカルブ	ジフルトリリン	ピリフェノックス(E体)	プロモプロピレート
イソプロチオラン	ジフルフェニカ	ピリフェノックス(Z体)	プロモホス
イプロジオン	シプロコナゾール	ピリプロチカルブ	ヘキサクロロベンゼン
イプロジオン代謝物	シベルメトリン	ピリプロキシフェン	ヘキサコナゾール
イプロヘンホス	シマジン	ピリミノバクメチル(E+Z)	ヘキサジノン
イマザメタベンズメチル	ジメタメリン	ピリホスメチル	ベナキシル
イミペコナゾール	ジメチルピンホス(Z体)	ピリタニル	ベノキサコル
イペコナゾール脱ヘンシル体	ジメチナミド	ピレトリン	ヘフタクロル
ウニコナゾールP	ジメエート	ピロキノ	ヘフタクロルエポキシドA
エスプロカルブ	シメトリン	ピロキノソリン	ヘフタクロルエポキシドB
エタフルラリン	ジメピレート	フィロニル	ベルメトリン
エチオン	ジピロキサミン	フェナミホス	ベンコナゾール
エディフェンホス	ゾキサミド	フェナリモル	ベンチメタリン
エトキサゾール	ゾキサミド分解物	フェントロチオン	ベンフルラリン
エトフェンプロックス	ターニバル	フェノキサニル	ベンフレセット
エプロホス	ダイザジノ	フェンチオカルブ	ホサロン
エンドスルファン(α)	チオファネートメチル	フェナトリン	ホスチアゼート
エンドスルファン(β)	チオベンカルブ	フェンホルチオン	ホスファミン
エンドリン	チフルザミド	フェンチオン	ホスメット
オキサジアゾン	テクナゼン	フェントエート	マラチオン
オキサジキシル	テトラクロロピンホス	フェンバレート	ミラプロタニル
オキサフルオフェン	テトラコナゾール	フェンプロナゾール	メタジホス
オメエート	テトラジホ	フェンプロバトリン	メチダチオン
カスサホス	テニルクロール	フェンプロピモルフ	メトキシクロル
カメンスロール	テプロナゾール	フサライド	メチクロール
カルボラリン	テプフェンピラド	フタタール	メジホス
カルボラン分解物	テフルトリリン	フタホス	メフェノセト
キナルホス	テフルトリリン+トリロトリン	フタホス	メフェノキサム
キノキサフェン	テルブリン	プリメート	メフェンピルジエチル
キノラミン	テルブホス	プロロフェジン	メロニル
キャプタン	トリブホス	フラムプロップメチル	モノクロホス
キントゼン	トリブホス	フルアクリリム	レナシ
クレソキシムメチル	トリブホス	フルキコナゾール	

結果と考察

1 ぶどうの品種の差異について

検討に使用したぶどうの特徴を表 2 に示した。本県で容易に入手可能な品種のうち、表に示したように、種子の有無、粒の大きさ、果皮の色の組み合わせが異なるように選択した。これらの品種のうち、甲州は白ワイン、マスカットベリーA は赤ワインの原料として主に用いられており、本県以外では生食にはあまり用いられない。デラウェアは主に生食用であるが、白ワインの原料とし

表 2 ぶどうの品種ごとの特徴

品種名	種子の有無	粒の大きさ	果皮の色	果皮(+種子)の割合(%)
デラウェア	無	小	赤	27
巨峰	無	大	黒	21
甲州	有	中	赤	54
甲斐路	有	大	赤	15
マスカットベリーA	有	中	黒	38
シャインマスカット	無	大	緑	10

ても用いられている。近年デラウェアは、シャインマスカットのように新たな大粒の生食用ぶどうに人気に移り、作付面積が減少傾向<sup>3)</sup>である。

各品種の果実全体に対する果皮及び種子の重量の割合を大まかに測定したところ、シャインマスカットが 10%、次いで甲斐路が 15%であった。これは両品種とも果皮が非常に薄く大粒のためである。これに対し、甲州は、種子があり果皮も厚くしっかりとしている上に、粒が中サイズなので、54%と最も高い割合であった。

2 妥当性評価結果について

添加した 311 物質のうち、2 濃度共に妥当性評価の目標値を満たした物質数を表 3 に示した。果実全体の結果では、デラウェアは巨峰よりもやや少ない適合数となった。マスカットベリーA もデラウェアと同様な適合数となった。巨峰は、現在結果書作成に用いている評価結果(2 濃度 2 併行 5 日間連続試験)とほぼ同じ適合数となった。一方、甲州、甲斐路は上記の 3 品種よりも明らかに少ない適合数であり、シャインマスカットは今回検討した品種の中では、最も適合数が少なかった。以上のことから、品種により、妥当性評価結果に差が生じることが確認できた。

果肉と果皮(+種子)に分けて行った評価では、すべての品種で果肉の適合数が果皮(+種子)の適合数よりも良好となった。このことから、果皮(+種子)には果肉には無い阻害原因物質が含まれていると考えられた。巨峰とマスカットベリーA は果肉と果皮(+種子)の差がほとんど無く、全体の結果も良好で類似した結果が得られたが、巨峰は大粒で種子なし、マスカットベリーA は中粒で種子あり、果皮(+種子)の含有割合も異なるなど、品種の特徴に共通点は見られなかった。巨峰、マスカットベリーA ともに、マスカットハンブルグという共通の品種を先祖に持つ<sup>4)</sup>が、マスカットベリーA はマスカットハンブルグの子品種である<sup>5)</sup>ことに対し、巨峰は孫の孫品種<sup>4)</sup>であり、系統的にはそれほど近いとは言えない。このことから、両品種間の含有成分の隔たりが推定された。

一方、甲斐路とシャインマスカットは、いずれも果肉と果皮(+種子)の適合数の差が大きく、全体の結果も悪かった。両品種とも大粒で皮が非常に薄いため、果皮(+種

表 3 妥当性評価適合項目数

	全体	果肉	果皮(+種子)
結果書作成用(巨峰)	213	—	—
デラウェア	197	202	171
巨峰	212	185	183
甲州	152	186	177
甲斐路	155	202	176
マスカットベリーA	202	180	179
シャインマスカット	138	146	123

子)の割合は、今回検討した品種の中では少ない方である。また、シャインマスカットは甲斐路の孫品種<sup>6)</sup>であると同時に、甲斐路、シャインマスカットともに、マスカットオブアレキサンドリアの孫品種でもある<sup>4)</sup>ため、両品種は系統的にも近い性質を持っているものと考えられ、このことが、適合数が類似した要因の一つと考えられた。

以上の結果から、ぶどうは品種によって妥当性評価結果に大きな差が生じることが確認できた。また、果皮及び種子が妥当性評価結果に悪影響を及ぼしていることが示唆されたが、その含有割合との相関は認められなかった。

### まとめ

ぶどうの品種ごとに、残留農薬試験の妥当性評価を行うとともに、果肉と果皮(+種子)に分けて妥当性評価を行った。その結果、ぶどうは品種によって妥当性評価結果が大きく異なること、また、果皮および種子が妥当性評

価結果に悪影響を及ぼしていることが示唆されたが、果実全体に占める果皮(+種子)の割合との相関は認められなかった。

### 参考文献

- 1) 山本敬男ら：果実中残留農薬試験における「妥当性評価不適」を起こす要因の検討，山梨県衛生環境研究所年報 63, 10-13 (2018)
- 2) 山本敬男ら：農産物残留農薬一斉分析法の妥当性評価結果とその課題について，山梨県衛生環境研究所年報 58, 42-55 (2014)
- 3) 農林水産省生産局園芸作物課：平成 18 年度-平成 28 年度特産果樹生産動態等調査
- 4) 植原宣紘：ブドウ品種総図鑑，162-163 (2018)
- 5) 植原宣紘：ブドウ品種総図鑑，97, 162-163 (2018)
- 6) 植原宣紘：ブドウ品種総図鑑，89, 162-163 (2018)