

## 【審査論文】

## りんごに塗布した5種ピレスロイド系農薬の残留性に関する評価 — 経時的観察および水洗・ふきとりによる除去効果 —

後藤政幸、佐藤千恵、間中友美、中島 肇

### Evaluation of five pyrethroid pesticides applied over eating apples - Effects of water wash or mechanical removal with temporal observation -

Masayuki GOTO, Chie SATO, Yumi MANAKA and Hadjime NAKAJIMA

#### 要旨

りんごに5種ピレスロイド系農薬（ビフェントリン、ペルメトリン、シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリン）を低濃度（残留基準濃度；0.5ppm）塗布後、室温・明所下で7日間保存した。保存1日後、4日後、7日後に可食部について残留農薬濃度を分析した。結果、I型ピレスロイド（ビフェントリン、ペルメトリン）は保存1、4、7日後にそれぞれ0.26、0.12、0.06ppm、II型ピレスロイド（シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリン）は0.44、0.37、0.35ppmに減少した。1日間および7日間保存のりんごについて、果皮および果肉に分けて残留農薬の分析を行った結果、果肉は7日間保存の試料にだけII型農薬（シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリン）が微量検出され、果肉中農薬量/果皮中農薬量の割合は3.0~4.9%であった。

次いで、りんご果皮に付着している農薬の除去法について検討した。りんごに同様の低濃度農薬を塗布して、水洗およびふきとり操作を行った。可食部について農薬分析を行った結果、水洗操作では5種ピレスロイド系農薬の残留率は93%~99%、ふきとり操作では22%~42%であり、水洗による農薬除去は期待できなかったが、ふきとりは農薬除去に有効であった。

**キーワード：**りんご (apple)、ピレスロイド系農薬 (pyrethroid pesticide)、残留農薬 (pesticide residue)、農薬除去 (removal of pesticide)、食品衛生 (food hygiene)

#### 1. 緒言

ピレスロイド系農薬は家庭用あるいは果実や野菜の農業生産用に利用される殺虫剤である。有機塩素系や有機りん系農薬に比べ、ほ乳類への毒性が比較的lowかつ散布後の分解性が速やかであることから、最近、生産量・使用量が急激に増えている。ピレスロイド系農薬は天然除虫菊有効成分（ピレトリン）類のI型とそのシアノ基修飾類のII型がある。農産物生産者は、I型に比べてより強い殺虫力と残効性を示すII型を使用する傾向にある。

最近、I・II型ピレスロイド系農薬は実験動物等において神経系や生殖ホルモン系統への悪影響が報告されており<sup>1,2)</sup>、また、ピレスロイド系農薬は農産物の収穫前日までの使用が認められていることから、今後、長期間の微量摂取によるヒトへの生理学的・衛生的問題を発生させないとは言えない。

現在、ピレスロイド系農薬の農産物に関する研究は、主に市販の野菜や果実における調査や高濃度農薬の散布時における消長等に関する研究がある<sup>3,4,5)</sup>。しかし、りんご等の果実を試料として残留基準値程度の低濃度における農薬の消長や果実に付着した低濃度農薬の除去等に関する研究は見ない。そこで著者らは、りんごを試料として、汎用の5種ピレスロイド系農薬（ピフェントリン、ペルメトリン、シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリン）の低濃度農薬標準品を塗布し、7日間にわたり、室温・明所で保存して各農薬の残留性を検討した。さらに、散布農薬の挙動として推察される果皮から果肉への浸透性について観察を行った。また、りんごは果皮付きで食べる習慣があることから、果皮に付着している農薬を除去するために水洗操作あるいはふきとり操作を行い、農薬の除去効果を検討した。本研究で興味のある結果が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

### 2-1. りんご中ピレスロイド系農薬の分析方法の検討

研究に先立ち、ピレスロイド系農薬の分析方法を検討した。一般に、農産物中の農薬分析は「食品に残留する農薬、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」（平成17年1月24日第0124001号厚生労働省通知。以下「通知法」と記す。）に従うが、本法はガイドラインとして周知されており、実際には各研究機関で手法を検討し、改良法を実施している<sup>6,7)</sup>。我々は、通知法を基本操作として、迅速性・クリーンラボの原則を尊重して若干の改良を加えて分析を行った。農薬分析操作を以下に記す。高速溶媒抽出装置（ASE）セルに細切した試料（「りんご可食部」；果皮付き、芯・果梗基部除去）20g、ハイドロマトリックス10g（ハイドロマトリックスは試料量の約半量入れる）、アセトニトリル33mLを入れて高速溶媒抽出を行った。抽出液を無水硫酸ナトリウムで脱水後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮（40℃以下）した。濃縮試料に少量のアセトン：n-ヘキサン（1：1）溶液を加えて溶解し、溶出液（アセトン：n-ヘキサン1：1）20 mLを用いてPSA（エチレンジアミン-N-プロピリル化シリカゲルカラムクロマトグラフィー）ミニカラムによるクリーンアップを行った。次いで、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）カラムと溶出溶媒（アセトン：シクロヘキサン=1：4）を用いて70mL～90mL分画を採取した。再度の減圧濃縮後、アセトン：ヘキサン（1：1）2mLで溶解して試験溶液を作成し、ガスクロマトグラフ/質量分析計（GC/MS）による分析を行った。ASE抽出条件およびGC/MS分析条件とその他の実験に関する事項を以下に記した。

#### (1) ASE抽出条件

- 1) ダイオネックス社製ASE-150を使用した。
- 2) オープン温度：100℃、抽出圧力：1500psi、セル昇温時間：5分、静置時間：5分、フラッシュ容量50%、抽出溶媒：アセトニトリル（60mL容アンプル使用：アセトニトリル33mL使用）

#### (2) GC/MS分析条件

- 1) ガスクロマトグラフ/質量分析計（島津製GCMS-QP2010）を使用した。
- 2) ガスクロマトグラフ分析条件

気化室温度：250℃、キャピラリーカラム：J&W社製DB-5MS（0.25mmφ×30m×0.25μm）、カラム温度：50℃（1min）→25℃/min→125℃→10℃/min→300℃（10min）、キャリアガス：He 1.0ml/min、注入量：0.5μL、フローコントロール：スプリットレス

#### 3) 質量分析計分析条件

インターフェイス温度：300℃、イオン源温度：200℃、SCAN（インターバル：0.5sec、

スキャンレンジ：m/z 40～550)、SIM (インターバル：0.2sec)

### (3) 試薬等

- 1) ピレスロイド系農薬 (ビフェントリン、ペルメトリン、シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリン) は関東化学製残留農薬試験用
  - 2) アセトニトリル、アセトン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、無水硫酸ナトリウムは関東化学製残留農薬試験用
  - 3) ASE用ハイδροマトリックスはVARIAN製
  - 4) PSAミニカラムはSPELCO製
  - 5) GPCカラムはShodex製
  - 6) ロータリーエバポレーターは東京理化工機製N-2
  - 7) フラクションコレクターはADVANTEC製FRACTION COLLECTOR SF-160
- をそれぞれ使用した。

### (4) 供試りんご

市販のりんご (青森産・サン津軽)、重量約300g、縦径×横径＝約8cm×8cmを使用した。なお、供試りんごには本研究で検討するピレスロイド系農薬が含有されていない事を予め確認した。

### (5) 検量線および回収率の検討

#### 1) 検量線

りんごをくし切りにして芯・果梗基部を除去した可食部の細切試料20gに5種ピレスロイド系農薬のn-ヘキサン溶混合農薬標準溶液0.4、1.0、2.0、4.0ppmを10mL添加 (りんご可食部0.2、0.5、1.0、2.0ppmに相当する) して、先述の分析方法に従い、検量線を作成した。5種ピレスロイド系農薬の全てについて、りんご中0.2、0.5、1.0、2.0ppmの範囲において良好な直線性が得られた。

#### 2) 回収率

りんごの残留農薬基準値 (りんご可食部0.5ppm) の試料について回収率を検討した。吉川ら<sup>8)</sup>の報告を参考に、5種ピレスロイド系農薬のn-ヘキサン溶各混合農薬標準溶液10ppmを作成して、その10mLをりんご (300g) 全体にコンラージ棒を用いて均等に塗布した。この時、果皮付き、芯・果梗基部除去の可食部は200gであり、果皮に付着している農薬量は100μgである。りんごを60分間風乾後、くし切り後に可食部20gを供試試料とし、先の記載に従って分析を行った。結果、ビフェントリン、ペルメトリン、シペルメトリン、フェンバレレートおよびデルタメトリンの回収率は、それぞれ70、85、93、88および90%であり、「食品中に残留する農薬等に関する試験法の妥当性評価ライン」(平成22年12月厚生労働省医薬食品局食品安全部長通知) に定められた回収率の目標値 (70～120%) の範囲内であった。なお、定量限界は0.01ppmとした。

## 2-2. りんごに塗布した5種ピレスロイド系農薬の保存期間中の濃度変化試験

回収率試験に記載と同様に、りんごに5種ピレスロイド系農薬の残留濃度0.5ppm試料 (りんご可食部) を作成し、丸ごとの状態で室温 (20～25℃)、明所に保存した。作成時および作成後1、4、7日間、保存した試料 (りんご可食部) 20gについて、各ピレスロイド系農薬の分析を行い、保存期間中の濃度変化を観察した。なお、実験は3個のりんごを用いてそれぞれ1回実施した。

### 2-3. りんごに塗布した5種ピレスロイド系農薬の保存期間中の果肉への移行率

前記2-2. 試験と同様にりんごに5種ピレスロイド系農薬の残留濃度0.5ppm試料(りんご可食部)を作成し、丸ごとの状態で室温(20~25℃)、明所に保存した。作成時および作成後1、7日間、保存した試料(りんご可食部)20gを果皮3gと果肉17gに分けて(この時の果皮厚は約1mmである)、農薬分析を行った。果皮・果肉共に検出されたそれぞれの農薬量を求めた。また、果肉中に農薬が検出された場合は、試験開始時の果皮中の農薬量に対する果肉中農薬量の割合を求めて移行率と表記した。実験は3個のりんごを用いてそれぞれ1回実施した。

### 2-4. りんごに塗布した5種ピレスロイド系農薬の除去試験

家庭で操作ができる内容を考慮して、果皮に付着している残留農薬の除去法を検討した。前記2-2. 試験と同様にりんごに5種ピレスロイド系農薬の残留濃度0.5ppm試料(りんご可食部)を作成した。作成時のりんごについて、水洗(毎分10L流量調整の水道水流水で10秒間の洗浄)およびふきとり(1個につき2枚のキムワイプで5回ふいた)による除去操作を行った。分析試料は可食部20gとし、実験は3個のりんごを用いてそれぞれ1回実施した。

## 3. 結果および考察

試験2-2. に記載した、りんごに塗布した5種ピレスロイド系農薬(りんご可食部各農薬濃度0.5ppm)の保存期間中における濃度変化の結果(平均値±標準偏差)を図1に示した。全農薬について7日間の試験期間中において時間の経過と共に濃度は減少した。特に、I型ピレスロイド系農薬(ビフェントリン、ペルメトリン)での残留農薬の減少割合は1日後にはほぼ半減し、7日後は残留割合が約1割にまで減少した。II型ピレスロイド系農薬(シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリン)の減少割合は、7日間の保存期間中においてほぼ2・3割程度であり、I型ほど顕著ではなかった。II型ピレスロイド系農薬はI型ピレスロイド系農薬のシアノ基修飾により殺虫性と易分解性を改変させたものである。I・II型共にほ乳類に対する毒性はほぼ同様(WHO Class II、EPA Class II)であるものの、II型はI型より殺虫力は強く残効性が強いことから、野菜・果実等農産物生産農家では、II型ピレスロイド系農薬を使用する傾向にある。岩越ら<sup>3)</sup>は市販のキャベツや梨にII型ピレスロイド系農薬であるフェンバレレート、小松菜にシペルメトリンを残留基準値内で検出したと報告している。

りんごに塗布した5種ピレスロイド系農薬の7日間保存期間中の果肉への移行試験の結果を表1に示した。1日間および7日間保存のりんごについて、果皮および果肉に分けて分析を行った結果、7日間保存の果肉(17g)中にII型農薬であるシペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリンがそれぞれ0.5、0.3、0.3 $\mu$ g検出された。これらの検出に対応する試験開始時果皮3g中の農薬量を除した割合((果肉中農薬量/試験開始時果皮中農薬量) $\times$ 100)は4.9、3.1、3.0%であった。当該数値を移行率と表現したが、7日間の経過中に果皮から果肉に浸透したものと推察する。また、他の試料中の果肉には農薬は検出されなかった。ビフェントリン、ペルメトリン、シペルメトリン、フェンバレレート、デルタメトリンの水溶解度( $\mu$ g/L; 20℃)は、それぞれ<0.1、0.011、87、24、<2であり<sup>9)</sup>、7日間保存時のI型とII型の浸透性の差異はI型に比べてII型の高い水溶解度が影響していると考えられる。

I型・II型ピレスロイド系農薬は健康への悪影響が懸念されている<sup>1,2)</sup>。一方、ピレスロイド系農薬は農産物の収穫前日までの使用が認められていることから、今後、状況によっては衛生学的な問題を発生させないとは言えない。そこで、農薬を可能な限り経口摂取しない事を考慮して、りんごに5種ピレスロイ

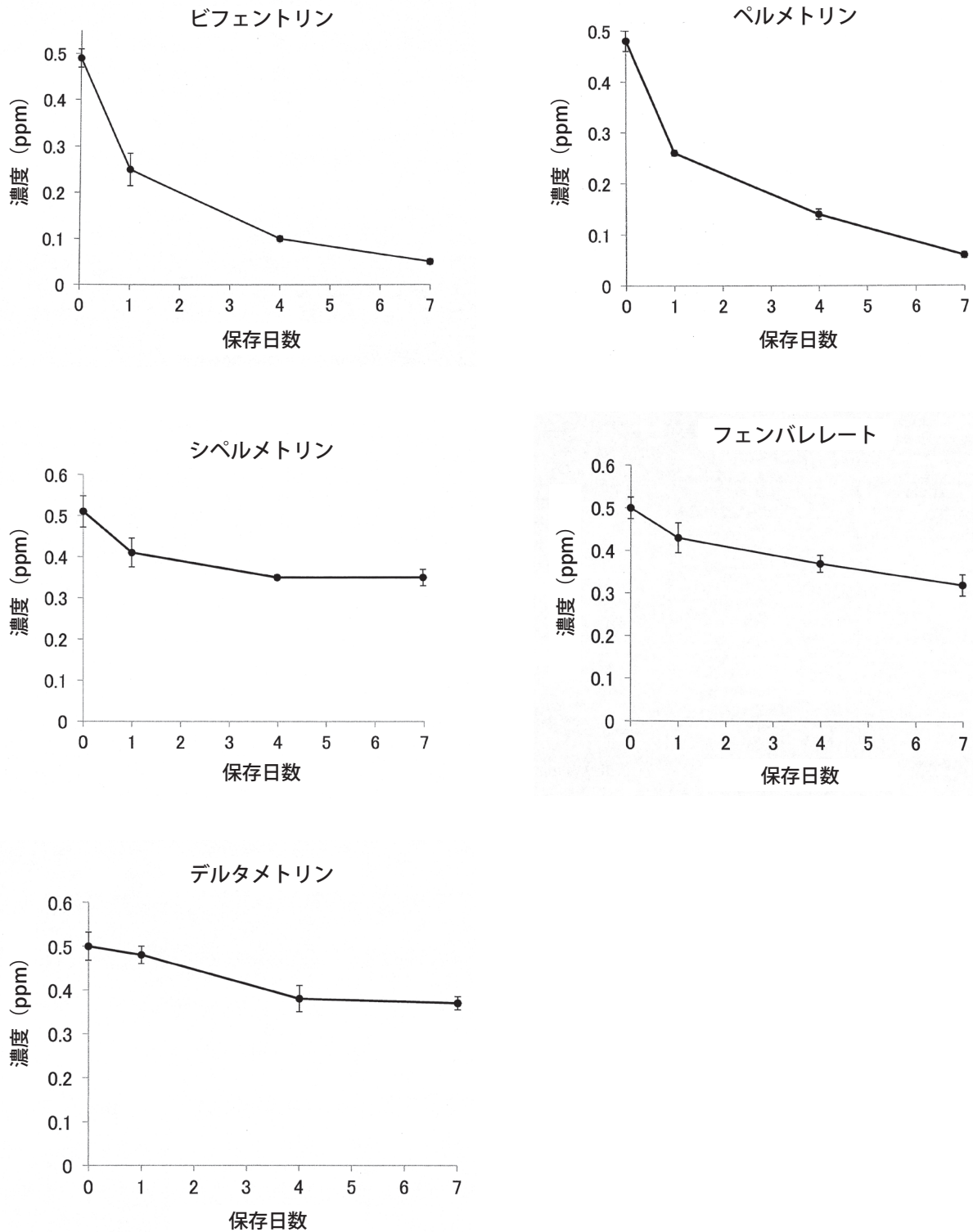


図1 塗布農薬の経時変化 (ppm) 平均値±標準偏差 (n = 3)

ド系農薬を残留基準濃度塗布し、水洗およびふきとりによる除去試験を行った。各操作りんごの可食部について農薬分析を行った結果を表2に示した。本研究の実験条件における水洗操作では、農薬残留率は93～99%とほとんど除去効果は認められなかった。先述のように、ペルメトリンとシペルメトリンの水溶解度はそれぞれ0.011と87であり、これら水溶解度の差異が水洗操作による農薬除去に大きく影響すると推察したが、両者の残留率に差は見られなかった。この理由として、もともとりんごの果皮にはろう物質が

表1 果皮・果肉中農薬量 (µg) および移行率 (%)

農薬名	試験開始		1日間保存		7日間保存	
	果皮	果肉	果皮	果肉	果皮	果肉 (移行率*)
ピフェントリン (I型)	9.6 ± 0.2	ND	5.4 ± 0.5	ND	1.1 ± 0.1	ND
ペルメトリン (I型)	9.2 ± 0.2	ND	4.6 ± 0.4	ND	1.3 ± 0.3	ND
シペルメトリン (II型)	10.3 ± 0.7	ND	9.2 ± 0.7	ND	6.3 ± 0.5	0.5 ± 0.3 (4.9)
フェンバレレート (II型)	9.8 ± 0.3	ND	8.8 ± 0.4	ND	5.7 ± 0.3	0.3 ± 0.1 (3.1)
デルタメトリン (II型)	9.9 ± 0.3	ND	9.6 ± 0.3	ND	7.1 ± 0.5	0.3 ± 0.1 (3.0)

ND: &lt; 0.005 µg

平均値±標準偏差 (n = 3)

移行率\*(%) = (果肉農薬量平均値/試験開始時果皮農薬量平均値) × 100

表2 除去実験における残留率 (%)

農薬名	残留率	
	水洗	ふきとり
ピフェントリン (I型)	99 ± 1.5	42 ± 3.0
ペルメトリン (I型)	99 ± 3.5	30 ± 1.5
シペルメトリン (II型)	93 ± 2.5	38 ± 2.5
フェンバレレート (II型)	96 ± 2.5	22 ± 1.5
デルタメトリン (II型)	98 ± 1.5	27 ± 2.0

平均値±標準偏差 (n = 3)

存在しており、n-ヘキサン溶解の農薬標準品をりんごに添加した際に、農薬がりんご表面のろう物質と親和付着したために、効果的に水洗操作による除去ができなかったと考える。本研究条件で行ったふきとり操作については、農薬残留率は22~42%であり、各農薬には差異はあったものの除去効果が見られた。

家庭園芸用では、ケムシ、アオムシ、カメムシ等の殺虫剤としてI型ピレスロイド系農薬であるペルメトリンや高価な天然除虫菊抽出成分のピレトリンが主に販売されている(市販のS社製ベニカ等)。対して農業生産では、I型ピレスロイド系農薬に加えて、先の岩越ら<sup>3)</sup>の調査報告に見られたように安価で残効性の高いシペルメトリンやフェンバレレートのようなII型ピレスロイド系農薬も使用している。本研究では有機溶媒(n-ヘキサン)溶解の農薬標準品をりんごに塗布して各試験を行い、農薬の残留性について検討を行った。しかし、実際に家庭や農業生産で農薬を使用する場合、散布時にダイン等の展着剤を加えることでより残効性を高めて使用する。このような場合、本研究で得られたような農薬の早い分解性は期待できず、さらに長い残留性が生じるものと考えべきである。本研究に用いた5種ピレスロイド系農薬のLog Pow (n-オクタノール/水分配係数の対数)は5.0~6.6である。Log Powは脂溶性の指標であり、化審法ではLog Pow 3.5未満を低濃縮性、3.5以上の場合脂溶性を示す性質から生物濃縮性有りと判断し、排泄し難いとしている。ピレスロイド系農薬は脂溶性が高く、微量濃度の農薬が生物中で濃縮する可能性は否定できない。先に述べたように、I・II型ピレスロイド系農薬は実験動物等において神経系や生殖ホルモン系の影響、さらには内分泌かく乱的な作用<sup>10)</sup>が報告されている。今後は、長期にわたる微量濃度農薬の摂取による生物への影響に関する研究が必要である。

りんごは果皮が付いた状態で食べる事が多い。栄養面ではりんごの果皮には抗酸化作用を持つポリフェノールを含有していることは周知の事である。また、一般にりんごの果皮には農薬が付着していることも認知されており、水で洗えば農薬は除去でき、皮ごと食べれば栄養的にも良いという意見がある。確かに水洗により十分に除去できる農薬が使用されていることも否定できないが、本研究で検討した汎用の5種ピレスロイド系農薬での水洗試験ではほとんど除去効果は認められなかった事は新たな知見であろう。む

しろ、衛生学の視点から意見を述べるならば剥皮で食べる方が良いとも考える。加えて、日常生活において多々りんごを丸ごと食べるが、本研究で得られた結果を考慮すると、りんご表面(ろう物質)を紙あるいは布で十分にふきとった後に食べる事を提案する。

食のグローバル化が常となっている昨今のわが国においては、十分な体制で安全な食品を輸入しているとは確信し難いところがある。今後とも、国内・国外産の食品の農薬についてはポジティブリスト制度に従い、基準違反品が流通しないように常に調査・監視すべきであると共に、家庭においても可能な限り農薬の経口摂取をしないようにすべきであると考えます。

#### 4. 謝辞

本論文の作成にご協力を頂いた大坂詩織家政学修士(平成25年3月和洋女子大学大学院総合生活研究科卒業)に感謝を申しあげる。また、本研究の一部は和洋女子大学平成24年度、25年度研究奨励費により支援された。

#### 5. 利益相反

本論文について利益相反に相当する事項はない。

#### 参考文献

- 1) John D. Meeker, Dana B. Barr, Russ Hauser: Human semen quality and sperm DNA damage in relation to urinary metabolites of pyrethroid insecticides. *Human Reproduction*, 23 (8), 1932-1940, 2008
- 2) Zhang S. Y.: Permethrin may disrupt testosterone biosynthesis via mitochondrial membrane damage of leydig cells in adult male mice. *Endocrinology*, 148 (8), 3941-3949, 2007
- 3) 岩越景子、小林麻紀、大塚健治、田村康宏、富澤早苗、木下輝昭、上條恭子、佐藤千鶴子、高野伊知郎: 国内産野菜・果実類中の残留農薬実態調査. 東京健康安全研究センター年報(平成23年度) 63. 229-235. 2012
- 4) 吉田精作、村田弘、今井田雅示: 野菜・果実中残留農薬の部位分布および洗浄による除去. *日本農芸化学会誌* 66(6). 1007-1011. 1992
- 5) 永山敏廣、小林麻紀、塩田寛子、伊藤正子、田村行弘: 果実類に使用された農薬の果皮及び果肉中の濃度. *食品衛生学雑誌* 36(3). 383-392. 1995
- 6) 秋山由美、吉岡直樹、三橋隆夫、武田信幸、辻正彦. 自動前処理装置を用いた農産物残留農薬の多成分スクリーニング法. *食品衛生学雑誌* 38(5). 363-371. 1997
- 7) 小林麻紀、大塚健治、田村康宏、富澤早苗、上條恭子、岩越景子、佐藤千鶴子、永山敏廣、高野伊知郎. GC-MSおよびGC-FPDを用いた加工食品中混入農薬の迅速分析法の検討. *食品衛生学雑誌* 52(4). 226-236. 2011
- 8) 吉川典子、開原亜樹子、中西裕子、西田真琴、三島映子、森山恵子、扇間昌規、伊藤誉志男. キャプタン等の残留農薬含有国産農作物の調理・加工課程での消長. *日本食品化学会誌* 5(1). 14-18. 1998
- 9) 武田明治、小田中芳次、小松一裕、前川吉明編集. 最新農薬の残留分析法 [改訂版]. 2006年10月1日発行
- 10) Imamura L., Yasuda M. Kuramitsu K., Hara D., Tabuchi A., Tsuda M.: Deltamethrin, a Pyrethroid Insecticide, Is a Potent Inducer for the Activity-Dependent Gene Expression of Brain-Derived Neurotrophic Factor in Neurons. *The Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 316(1), 136-143, 2006

後藤 政幸 (和洋女子大学 生活科学系 教授)

佐藤 千恵 (和洋女子大学 大学院 総合生活研究科)

間中 友美 (和洋女子大学 生活科学系 助手)

中島 肇 (和洋女子大学 生活科学系 教授)

(2014年11月11日受付)