サクランボに収穫後使用した農薬の貯蔵または シロップ漬け加工過程における消長^{*1}

(平成2年12月26日受理)

長谷川ゆかり^{*2} 外海泰秀^{*2}
中村優美子^{*2} 伊藤誉志男^{*2}

Change of Pesticide Residues in Cherries during Storage and the Process of Canning with Syrup After Post-harvest Application

Yukari HASEGAWA, Yasuhide TONOGAI, Yumiko NAKAMURA and Yoshio ITO

(National Institute of Hygienic Sciences, Osaka Branch:
1-1-43, Hoenzaka, Chuo-ku, Osaka, Japan)

The residue levels of post-harvest applied pesticides in cherries during storage or processing were investigated. After application of captan, iprodione, and pyrethrin, cherries were stored for 8 weeks or canned with syrup, and the levels of the pesticides were determined after each processing step. No captan, 59.4% of iprodione, and 38.1~136.4% of pyrethrin components were detected in cherries after 8 weeks' storage at 5 °C. No captan, 39.5% of iprodione, and 51.1~150.2% of pyrethrin components were detected after canning with syrup.

(Received December 26, 1990)

Key words: サクランボ cherries; 農薬 pesticide; ポストハーベスト使用 post-harvest application; ガスクロマトグラフ質量分析法 (選択イオン検出) gas chromatography-mass spectrometry with selected ion monitoring; キャプタン captan; イプロジオン iprodione; ピレトリン pyrethrin; シロップ漬け fruit in syrup

前報¹⁾において著者らは、バレイショ中の収穫後(ポストハーベスト)使用農薬について、貯蔵または加工における消長を検討した結果を報告した。今回は、近年輸入が自由化されたサクランボについて同様の検討を行った。

サクランボは平成元年実績で生鮮品として8,700トン余、加工品として4,600トン余が輸入されている。主な輸入相手国は、アメリカ合衆国、チリ、イタリアなどである。本研究においては、サクランボに使用される可能性のあるポストハーベスト使用農薬であるキャプタン、ピレトリン及びサクランボからの検出例のあるプレ

ハーベスト使用農薬イプロジオン²⁾について、サクランボの貯蔵及び加工における残存性、または消長移行の実態を把握することを目的とした。これらの農薬のサクランボ中残留基準値は、キャプタンが米国で100 ppm、日本で5 ppm (登録保留基準)、イプロジオンが米国で20 ppm、日本で10 ppm (登録保留基準)、ピレトリンは米国で1 ppm、日本では基準なしである。

なお、ピレトリンについては、前報と同様各成分は物質名で示し、混合物をピレトリンと表記した。また、個々の成分の濃度は文献値³⁾に基づいて算出した。

実験方法

1. 試料

大阪空港または神戸港に平成2年6月から7月にかけて輸入されたアメリカ(ワシントン)産サクランボを

^{*1} ポストハーベスト使用農薬に関する研究(第2報)

^{*2} 国立衛生試験所大阪支所: 大阪市中央区法円坂 1-1-43

Scheme 1. Manufacturing process to prepare canned cherries in syrup

用いた。この試料は今回対象とした農薬のいずれをも含まないことを確認した。

2. 農薬標準品

キャプタン：和光純薬工業(株)製

イプロジオン：和光純薬工業(株)製

ピレトリン：大日本除虫菊(株)製

(ピレトリンは前報¹⁾で用いたものと同じ。)

3. 器具・試薬

前報¹⁾に同じ。

4. 農薬浸漬方法

市販製剤を次の比率により混合した。

キャプタン 80% 水和剤：日産化学工業(株)製 300 mg

イプロジオン 50% 水和剤：武田薬品工業(株)製 240 mg

ピレトリン 3.0% 乳剤：大日本除虫菊(株)製 33.3 ml
以上を合わせ、蒸留水を加えて 3,000 ml とした(各農薬濃度：キャプタン 0.008%, イプロジオン 0.004%, ピレトリン 0.01%)。この溶液にサクランボ 170 個(1,468 g)を 30 分間浸漬した後、引き上げて風乾した。

5. サクランボの貯蔵法

農薬に浸漬したサクランボをエーレンマイヤーフラスコに入れ、瓶口にポリエチレンフィルムで被いをして、5°の冷蔵庫内に保存した。保存 0 日, 1 日, 4 日, 1 週間, 2 週間, 3 週間, 4 週間, 6 週間, 8 週間経過した時

点で各 3 試行のサンプリングを行った。

6. シロップ漬けへの加工法

シロップ漬けサクランボは Scheme 1^{4), 5)}に示した工程により製造される。これを模して、農薬浸漬後 8 日間冷蔵庫内保存したサクランボ 500 g に対して次のような処理を行った。

①前処理

2 股になっている軸を、1 本ずつ離した。

②染色

蒸留水 1 L に食用赤色 3 号 500 mg とクエン酸 70 mg を加えて染色液を調製した。これを湯浴によって 75°に加温し、サクランボを浸漬、10 分間放置した。その後徐々に加温して 10 分で 75°に戻し、同温にて 10 分間維持した後サクランボを引き上げて水切りした。

③水洗

染色後のサクランボを蒸留水 1 L に浸し、振とう機にて 120 回/分で 1 分間振とうした後排水した。再び蒸留水 1 L を加え、120 回/分にて 2 分間振とうした後排水した。さらに蒸留水 1 L を加え、120 回/分にて 2 分間振とうした後排水し水切りした。

④肉詰, シロップ注入

水洗後のサクランボを、密栓できるガラス製容器に入れた。別に、砂糖 118 g に蒸留水 193 g を加えて煮溶かし、クエン酸 1.2 g を添加して冷却したシロップを用意し、この容器内に注ぎ入れた。

⑤脱気、密封

市販の蒸し鍋を用い、サクランボの入った容器を開放のまま 90°にて 8 分間加熱し、密栓をした。

⑥殺菌

サクランボの入った容器を 90°の恒温槽内で転がしながら 12 分間加熱した。

7. 試験溶液の調製

試料 2 粒 (16~18 g) をとり、前報¹⁾と同様に処理して 5 ml の試験溶液を調製した。ただしキャプタン定量用の標準溶液としては、農薬を含んでいないサクランボを用いて 4 ml に調製した試験液にキャプタン標準品の酢酸エチル溶液 1 ml を加えたものを用いた。

8. GC/MS 条件

前報¹⁾と同じ。ただしキャプタンの測定質量数は 149, 107, イプロジオンは 187 とした。

実験結果

1. サクランボ中 3 種農薬の分析法

前報¹⁾と同様の分析法によって、サクランボ中のイプロジオンとピレトリン各成分は妨害なく測定できた。しかしキャプタンは 10~50% の添加回収率しか得られなかった。そこで種々検討したところ、実験方法の 7 に記述した方法で標準溶液を調製することによりキャプタンも良好な回収率が得られることが分かった。サクランボへの各農薬の添加回収率を Table 1 に示した。ほぼ良好な回収率で回収された。なお、jasmolin II, pyrethrin II は定量感度が低かったため対象外とした。

2. サクランボへの農薬適用

サクランボに各農薬を浸漬した後の付着量を Table 2 に示した。各農薬付着量の CV 値は 7.5~24.8% であり、サクランボに均一に農薬を付着させることは難しかった。

3. 経時変化

農薬付着後の各時点においてサクランボ中農薬残存量を測定し、付着直後の濃度を 100 として残存率を求めた。その変化を Fig. 1 に示した。

キャプタンは速やかに消失し、浸漬 8 週間後には不検出となった。イプロジオンは徐々に減少して 8 週間後には 59.4% となった。ピレトリン各成分のうち、cinerin

II は消失が速く 3 週間で半減したが、cinerin I は変化しなかった。Jasmolin I は微増して 8 週間後には 136.4% となり、pyrethrin I は減少して 8 週間後には 58.9% になった。

4. 加工による消長

保存後 8 日間経過したサクランボをシロップ漬けに加工し、各加工段階の後に農薬残存量を測定した。各段階ごとの残存率及びトータルの残存率を Fig. 2 に示した。なお、加工前の各農薬濃度は、キャプタン 4.73 ppm, イプロジオン 2.70 ppm, cinerin I 0.150 ppm, jasmolin I 0.086 ppm, pyrethrin I 0.575 ppm, cinerin II 0.174 ppm であった (3 試行の平均値)。また、サクランボ重量は脱気過程で 93.3%, 殺菌過程で 94.4% に減少したため、残存率はこれを考慮して補正した。

キャプタンは第 1 段階の染色により不検出となった。イプロジオン及びピレトリン各成分は、染色・水洗・脱気・殺菌のいずれの工程においても 60% 以上残存した。特に jasmolin I は染色・水洗過程において増加した。なお、ピレトリンを添加しないサクランボを同様に処理した場合、jasmolin I に相当する保持時間及び質量数のピークは出現しないことを確認した。

全工程を通じての残存率はイプロジオンがキャプタンに次いで低く 39.5%, jasmolin I が 150.2%, それ以外のピレトリン各成分が 51.1~71.7% であった。

Table 1. Recovery Test of Pesticides Applied to Cherries (n=3)

Pesticides	Added (ppm)	Recovery (%)	Detection limits (ppm)
Captan	2.5	91.7±10.7	0.05
Iprodione	2.5	99.1± 7.8	0.01
Cinerin I*	0.132	81.0±11.4	0.001
Jasmolin I*	0.066	101.6±13.2	0.001
Pyrethrin I*	0.463	85.0±14.9	0.002
Cinerin II*	0.168	92.0±11.4	0.005

* The concentrations of pyrethrin components are calculated based on the data of Tomisawa *et al.*¹³⁾

Table 2. Pesticides Residue Levels Detected After Post-harvest Application to Cherries (n=4)

Pesticides	Detected (ppm)				Average (ppm)	SD (ppm)	CV (%)
Captan	9.44	7.63	6.87	9.50	8.36	1.32	15.8
Iprodione	3.47	2.85	3.19	2.99	3.13	0.27	8.6
Cinerin I*	0.136	0.155	0.137	0.121	0.137	0.017	12.3
Jasmolin I*	0.087	0.100	0.098	0.079	0.091	0.010	10.8
Pyrethrin I*	0.783	0.920	0.624	0.518	0.711	0.177	24.8
Cinerin II*	0.226	0.247	0.232	0.205	0.228	0.017	7.5

* The concentrations of pyrethrin components are calculated based on the data of Tomisawa *et al.*³⁾

Fig. 1(1)~(3). Effect of storage on pesticides residues in cherries

The cherries were treated with pesticides, and were stored at 5°C. The vertical lines indicate the standard deviations.

考 察

1. キャプタンの定量

農薬を添加していないサクランボより試験液を調製し、この試験液にキャプタンを加えてGCで定量したところ、ピーク面積はキャプタンの酢酸エチル溶液の50%程度となった。この現象の原因は不明であるが、

GC導入部における試験液の気化性、カラムへの吸着性、またはイオン源におけるイオン化の効率等に、サクランボ成分が影響することが推察された。このため、キャプタン標準溶液を試験液で希釈したものを、測定用標準溶液とすることにした。

2. キャプタンの経時的減少

今回対象とした農薬のうち、キャプタンの残存性については、既に幾つかの報告がなされている^{6)~9)}。農作物の保存におけるキャプタンの残存性について、最も早い時期に詳しい検討を行ったのは、Koivistoinen ら⁶⁾である。その実験方法は、プラムやトマトなどの果実・果菜をキャプタン水和剤の水溶液に浸漬した後保存するというものであった。4°C保存における1週間後の残存率は、プラム73%、トマト57%であり、4週間後にはプラム60%、トマト46%となった。これに対してNorthover ら⁷⁾は、収穫前にキャプタンを畑散布したサクランボについて2週間の保存実験を試みたが、4°Cにおいても20%においても残存量はほとんど減少しなかったと報告している。今回の著者らの実験では、Koivistoinen らの実験と類似した結果が得られた。このことから、収穫後に使用したキャプタンは、収穫前に使用したキャプタンに比してより速やかに減少する傾向のあることが推察された。

なお、今回の実験においてキャプタンの8週間後の残存量は検出限界以下となったが、その原因としては、分解以外に、サクランボが劣化するにつれてしみ出した果汁とともに流出したことが考えられた。

3. 加工過程におけるキャプタンの減少

調理・加工におけるキャプタンの減少についても、幾つかの報告がある。Koivistoinen ら⁶⁾によれば、キャプタン水和剤の溶液に浸漬したプラムでは、缶詰とジャムに加工することによりキャプタン残存量はそれぞれ1%以下、及び2%に減少した。Elkins ら⁸⁾は、ホウレンソウとアズキにキャプタンなど15種の農薬のアセトン溶液を添加して缶詰に加工し、減少率を調べた。その結果アズキ中のキャプタンは加工により3%に減少した。収穫前に散布された場合には、サクランボで水洗により2.9~7.4%に(Northover ら⁷⁾)、ブドウでワインへの加工により検出限界以下に(Frank ら⁹⁾)になった。以上のようにキャプタンは、熱に対して不安定であり、また水洗で除去されやすいことが知られている。今回、シロップ漬け製造実験においてキャプタンは最初の染色の段階で検出限界以下となったが、これは熱による分解と染色液への溶出の2通りの原因が考えられる。

4. 加工過程におけるピレトリンの消長

キャプタンが比較的詳しく研究されているのに対して、イプロジオン及びピレトリンの保存や加工における残存性に関する報告は少ない。パレイショを用いて著者ら¹⁾が検討した結果によれば、ピレトリン各成分の冷蔵

(1) Dyeing step

(2) Washing step

(3) Air removing step

Fig. 2. Effect of each step of processing canned cherries on pesticide residues
Each percentage means residual rate of each pesticide

Fig. 3. Changes of the residue levels of pyrethrins in cherries during each step of canning

保存における安定性は cinerin I, cinerin II, jasmolin I, pyrethrin I の順であったが、今回サクランボを用いたところ jasmolin I, cinerin I, pyrethrin I, cinerin II の順になった。Jasmolin I が増加した原因として、pH または微生物の影響によって pyrethrin I が還元されて生成したことが推定された。

宇野ら¹⁰⁾は、調理におけるハウレンソウ中のピレトリンの消長について報告している。それによると、ヘキサソル液として直接ハウレンソウに付着させたピレトリン各成分は、煮沸処理によって 31~80% に減少した。ただし pyrethrin II (cis) のみは 123% に増加した。今回の実験においては jasmolin I が染色・水洗により増加したが、その原因としては、pH、色素または熱などの影響によって pyrethrin I より生成したことが推定された。Fig. 3 に、加工過程におけるピレトリン各成分の絶対量の変化を示した。染色及び水洗過程における jasmolin I の増加量は pyrethrin I の減少量と対応していた。

ま と め

サクランボに使用される可能性のあるポストハーベスト農薬及びプレハーベスト農薬のうち、キャプタンは保存期間中及びシロップ漬けへの加工過程において速やかに減少した。イプロジオンは保存により微減し、加工により約 40% となった。ピレトリンは成分により減少率に違いがあり、cinerin II と pyrethrin I は保存による減

少率が大きかったが、cinerin I はほとんど減少せず、jasmolin I は増加した。シロップ漬けに加工した場合は、jasmolin I は増加し、それ以外の成分は 51.1~71.7% 残存した。

本研究は厚生省生活衛生局食品化学課の依頼により行った。

文 献

- 1) 長谷川ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤蒼志男: 食衛誌. **32**, 128~136 (1991).
- 2) 小若順一: “ポストハーベスト農薬汚染” (1990), 家の光協会.
- 3) 富澤長次郎, 上路雅子, 腰岡政二: “最新農薬データブック 1989 年版” p. 318 (1989) ソフトサイエンス社.
- 4) 日本缶詰協会: “缶詰製造講義 II 各論” p. 291 (1969) 日本缶詰協会.
- 5) 後藤力雄: 食品開発, **7**, 33 (1972).
- 6) Koivistoinen, P., Karinpää, A., Könönen, M., Roine, P.: J. Agric. Food Chem. **13**, 468~473 (1965).
- 7) Northover, J., Frank, R., Braun, H. E.: *ibid.* **34**, 525~529 (1986).
- 8) Elkins, E. R., Farrow, R. P., Kim, E. S.: *ibid.* **20**, 286~291 (1972).
- 9) Frank, R., Northover, J., Braun, H. E.: *ibid.* **33**, 514~518 (1985).
- 10) 宇野正清, 陰地義樹, 谷川 薫: 食衛誌. **25**, 261~263 (1984).