

資 料

輸入果実加工品の残留農薬分析

布施 淳一 信宗 正男

Determination of Pesticides Residues in Imported Fruit Products

JUN-ICHI FUSE, MASAO NOBUSHI

(Received Sep. 30, 1996)

緒 言

我国の食料輸入は近年ますます増加の傾向にあり、カロリーベースでは、すでに、6割強を輸入に頼っており、輸入食品の安全性に消費者の関心が集まっている。

そこで、我々は、輸入食品に残留する農薬の実態を明らかにする調査 [1-4] を行ってきた。前回、輸入果実中に残留する農薬の実態調査を行い、有機リン剤のクロルピリホス、防カビ剤のオルトフェニルフェノール (OPP)、ジフェニル (DP)、イマザリル (IMZ)、チアベンダゾール (TBZ)、殺菌剤のベノミル (BM) が残留しているものがあることを報告 [4] した。

そこで今回、これらの果実を原料とする加工品のうち、加工処理が簡易で、農薬の残留が危惧されるジュースについて、これらの農薬の残留実態を把握するため、簡便で迅速な分析法を検討し、県内に流通する輸入果実を原料とするジュースの残留農薬実態調査を行った。

方 法

1. 試 料

平成7年7月～平成8年5月に入手した、市販のオレンジジュース11検体、グレープフルーツジュース7検体、アップルジュース9検体、計27検体

2. 試 薬

前報 [4] によった。

3. 分析条件

前報 [4] によった。

4. 試験溶液の調製

1) 有機リン：前報 [4] によった。

2) OPP, DP：ジュース50gを300mlの分液ロートに取り、酢酸エチル100mlを加え10分間振とう機で激しく振り混ぜた後静置し、酢酸エチル層をあらかじめ飽和食塩水50mlを入れた300mlの分液ロートに移す。水層に酢酸エチル100mlを加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を分液ロートに合わせ、1分間振とう機で激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を500mlの共栓三角フラスコに移し、これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら1時間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中へろ過する。次いで酢酸エチル50mlを用いて三角フラスコを洗い、減圧濃縮器中に合わせ、40度以下で減圧濃縮し、窒素を吹きつけて乾固後、アセトニトリルで正確に5mlとした。

3) TBZ, IMZ, BM：ジュース50gを300mlの分液ロートに取り、5N-NaOH5mlと酢酸エチル100mlを加え10分間振とう機で激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を300mlの分液ロートに移す。水層に酢酸エチル100mlを加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を分液ロートに合わせ、0.1 N-H₂SO₄100mlを加え10分間振とう機で激しく振り混ぜた後、静置し、水層を300mlの分液ロートに移す。酢酸エチル層に0.1 N-H₂SO₄100mlを加え、上記と同様に操作して、水層を分液ロートに合わせ、5N-NaOHを適量加えアルカリ性とした後、酢酸エチル100mlを加え10分間振とう機で激しく振り混ぜた後、静置し、あらかじめ飽和食塩水50mlを入れた300mlの分液ロートに移す。水層に酢酸エチル100mlを加え、上記と同様に操作して、酢酸エチル層を分液ロートに合わせ、1分間振とう機で激しく振り混ぜた後、静置し、酢酸エチル層を500

mlの共栓三角フラスコに移し、これに適量の無水硫酸ナトリウムを加え、時々振り混ぜながら1時間放置した後、すり合わせ減圧濃縮器中をろ過する。次いで酢酸エチル50mlを用いて三角フラスコを洗い、減圧濃縮機中に合わせ、40度以下で減圧濃縮し、窒素を吹きつけて乾固後アセトニトリルで正確に5mlとした。

結果及び考察

1. 分析法の検討

試料が前報とは異なり液体であり、加工品であるため残留濃度が低いと予想されることから、検出感度を上げるため試料採取量を増やし、抽出法をホモゲナイザーによる抽出から分液ロートによる振とう抽出に改めた。

各試料に0.2ppmになるよう各農薬を添加し、回収

実験を行ったところ、表1に示したとおり、いずれも良好な回収率が得られた。

どの果実のジュースも前報 [4] 同様妨害物の影響なく良好なクロマトグラムが得られた。

2. 分析結果

この分析法により県内に流通するジュース中に残留する農薬の分析を行った。その結果を表2～4に示したが、オレンジジュースからは、OPPが11検体中3検体 (0.01～0.02ppm)、IMZが3検体 (0.01ppm)、TBZが2検体 (0.01ppm)、グレープフルーツジュースからは、OPPが7検体中2検体 (0.02ppm)、TBZが4検体 (0.01～0.02ppm) 検出された。なお、検出されたOPP、TBZについてはGC-MSで、IMZについてはフォトダイオードアレイを検出器とするHPLCにより確認を行った。

表1 農薬の回収率

サンプル名	回収率±SD (%)				
	ベノミル	チアベンダゾール	オルトフェニルフェノール	イマザリル	ジフェニル
オレンジジュース	89.6±2.2	97.1±2.6	97.6±2.0	98.0±9.9	86.0±6.8
グレープフルーツジュース	93.9±3.5	107 ±3.4	106 ±1.4	96.6±2.3	85.3±3.1
アップルジュース	88.1±4.7	104 ±6.5	98.7±3.6	98.7±4.5	85.9±6.6

添加濃度：0.2ppm
n=5

表2 オレンジジュースの残留農薬分析結果

農薬名/検体番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
EPN	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クロルピリホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CVP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DDVP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジメトエート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ダイアジノン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
パラチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェニトロチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェンチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェントエート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ホサロン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
馬拉チオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EDDP	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エトプロホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エトリムホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
キナルホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
パラチオンメチル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェンシルフォチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
オルトフェニルフェノール	—	0.01	—	0.01	—	—	0.01	—	—	—	—
ジフェニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イマザリル	—	—	—	—	—	—	0.01	—	0.01	0.01	—
チアベンダゾール	—	0.01	—	—	—	—	0.01	—	—	—	—
ベノミル	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

— : 0.01ppm 未満

表3 グレープフルーツジュースの残留農薬分析結果

農薬名/検体番号	1	2	3	4	5	6	7
EPN	—	—	—	—	—	—	—
クロルピリホス	—	—	—	—	—	—	—
CVP	—	—	—	—	—	—	—
DDVP	—	—	—	—	—	—	—
ジメトエート	—	—	—	—	—	—	—
ダイアジノン	—	—	—	—	—	—	—
パラチオン	—	—	—	—	—	—	—
フェニトロチオン	—	—	—	—	—	—	—
フェンチオン	—	—	—	—	—	—	—
フェントエート	—	—	—	—	—	—	—
ホサロン	—	—	—	—	—	—	—
マラチオン	—	—	—	—	—	—	—
EDDP	—	—	—	—	—	—	—
エトプロホス	—	—	—	—	—	—	—
エトリムホス	—	—	—	—	—	—	—
キナルホス	—	—	—	—	—	—	—
パラチオンメチル	—	—	—	—	—	—	—
フェンスルフォチオン	—	—	—	—	—	—	—
オルトフェニルフェノール	—	0.01	0.02	—	—	—	—
ジフェニル	—	—	—	—	—	—	—
イマザリル	—	—	—	—	—	—	—
チアベンダゾール	—	—	0.02	0.01	0.01	—	0.01
ベノミル	—	—	—	—	—	—	—

— : 0.01ppm 未満

表4 アップルジュースの残留農薬分析結果

農薬名/検体番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
EPN	—	—	—	—	—	—	—	—	—
クロルピリホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CVP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
DDVP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジメトエート	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ダイアジノン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
パラチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェニトロチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェンチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェントエート	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ホサロン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
マラチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
EDDP	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エトプロホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—
エトリムホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—
キナルホス	—	—	—	—	—	—	—	—	—
パラチオンメチル	—	—	—	—	—	—	—	—	—
フェンスルフォチオン	—	—	—	—	—	—	—	—	—
オルトフェニルフェノール	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ジフェニル	—	—	—	—	—	—	—	—	—
イマザリル	—	—	—	—	—	—	—	—	—
チアベンダゾール	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ベノミル	—	—	—	—	—	—	—	—	—

— : 0.01ppm 未満

前回報告 [4] した果実から検出された有機リン剤、殺菌剤は、どのジュースからも検出されなかった。

しかし、防カビ剤については、微量ではあるが、相当高い頻度で (27検体中10検体 (37.0%)) 残留することが判明した。特に、オレンジジュース (11検体中5検体 (45.4%)) とグレープフルーツジュース (7検

体中5検体 (71.4%)) からは、高頻度で検出された。

結 語

前回、輸入果実中に残留する農薬の実態調査を行い、それらに有機リン剤、殺菌剤、防カビ剤が残留するこ

とを報告した。

そこで、今回は、前回の調査で高率に残留が認められた輸入果実（オレンジ及びグレープフルーツ）と防カビ剤の使用が認められていないが、使用している疑いが持たれている輸入リングを原料とするジュースの残留農薬実態調査を行った。

その結果、有機リン剤、殺菌剤はいずれのジュースからも検出されなかった。

しかし、オレンジ、グレープフルーツを原料としたジュースからは、前回果実でも検出されたOPP、IMZ、TBZといった防カビ剤が検出された。これら農薬は、果皮の除去により大部分が除去できるものと考えられているが、果実に浸透したのか、搾汁の際果皮の除去が不完全であったのかは不明であるが、加工処理後も農薬が残留していることが判明した。

しかし、その残留量はいずれも極めて少量であることから、加工前の果実からの移行と考えられ、その量から考えても喫食上問題ない値と考える。

文 献

- [1]中富美津江：広島県衛生研究所研究報告，34, 41-44 (1987)。
- [2]仲本典正，坂本征則：広島県衛生研究所研究報告，39, 31-35 (1992)。
- [3]仲本典正，信宗正男：広島県保健環境センター研究報告，1, 61-65 (1993)。
- [4]布施淳一，信宗正男：広島県保健環境センター研究報告，2, 21-26 (1994)。