

# 輸入柑橘類及びバナナ中の防かび剤の実態調査

西岡 千鶴・三好 益美・藤田 久雄・毛利 孝明・黒田 弘之

A Survey of Fungicides in Imported Citrus Fruits and Banana

Chizuru NISHIOKA, Masumi MIYOSI, Hisao FUJITA, Takaaki MOURI and Hiroyuki KURODA

## I 緒 言

近年、輸入農作物が増大する中で、収穫後に使用されるポストハーベスト農薬が問題となっており、その安全性確保が食品衛生行政の重要な課題となっている。このため、当所においても、流通食品の安全性を確保するため、種々の輸入食品の検査を行い行政の需要に応えてきた。この中の輸入野菜、果実中の残留農薬の実態調査のうち、柑橘類や、バナナ中に含まれる防かび剤ジフェニル (DP)、オルトフェニルフェノール (OPP) 及びチアベンダゾール (TBZ)、イマザリル (IMZ) について1993年から1996年までの4年間の結果をとりまとめ、ここに報告する。

## II 調査方法

### 1. 試 料

1993年から1996年に香川県において販売されている輸入柑橘類、バナナを収去し、バナナ30件、レモン30件、オレンジ28件、グレープフルーツ29件、総計117件を試料とした。

### 2. 試 薬

標準はDP, TBZ, OPP, IMZ (和光純薬工業製) を各々100mg正確に量り、メタノールに溶解し100mlとした。これらを適宜希釈し、検量線を作成した。メタノールはHPLC用、その他の試薬は特級を使用した

### 3. 試験溶液の調製

DP, OPP, TBZについては酢酸エチルによる一斉抽出、蛍光検出器による測定、IMZについては紫外外部検出器、により検出した<sup>1)</sup>。図1にフローシートを示す。

### 4. 装置及び測定条件

高速液体クロマトグラフ (島津製作所製)

#### 1) DF, OPP, TBZ

検出器：蛍光Ex：285nm Em：325nm

カラム：Inertasil ODS-2

移動相：CH<sub>3</sub>OH：0.01MKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> = 60：40

温度：40℃

流速：1.0ml/min

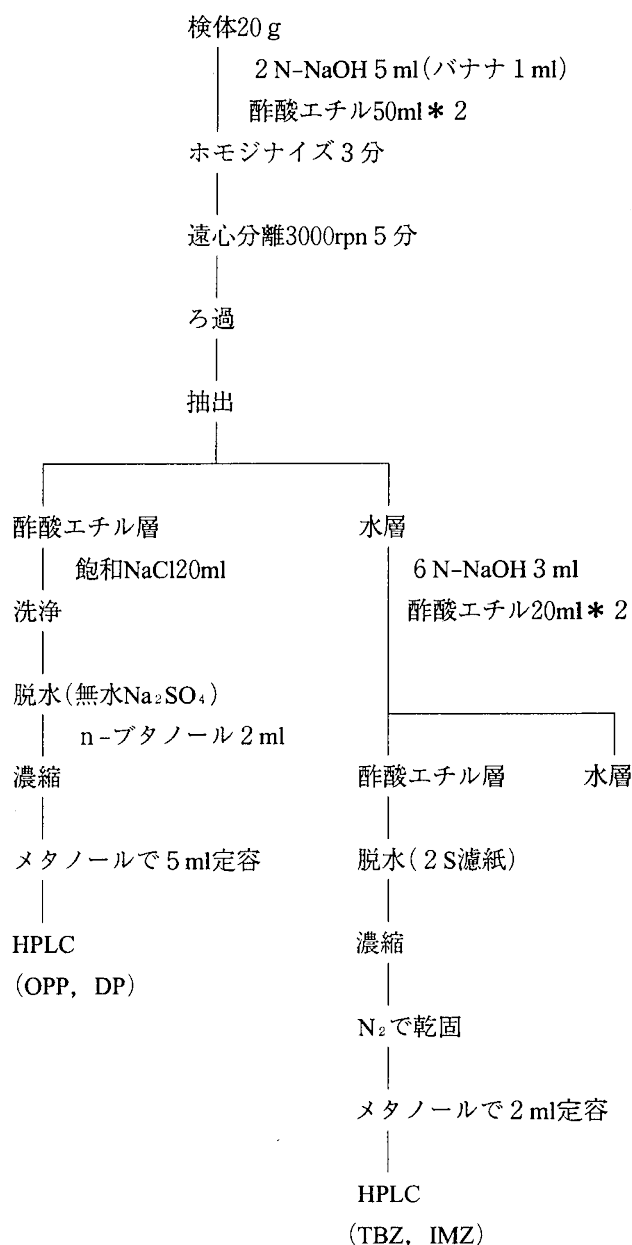


図1 分析法フローシート

2) IMZ

検出器：紫外部230nm

カラム：Inertsil ODS-2

移動相：CH<sub>3</sub>OH：0.01MKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>=60：40

温度：40℃

流速：1.0ml/min

Ⅲ 結果及び考察

1993年から1996年の4年間香川県で販売されている輸入柑橘類、バナナ中の防かび剤の検査を実施した。現在、食品添加物の防かび剤として柑橘類に対してはDP, OPP, TBZ, IMZ, バナナに対してはTBZ, IMZの使用が許可されている。使用基準値は表1のとおりである。柑橘類、バナナ中の防かび剤の検査の結果を表2に、輸

表1 防かび剤の使用基準

防かび剤	対象果実	使用基準値
DP	グレープフルーツ	70mg/kg未満
	レモン, オレンジ類	
OPP	柑橘類	10mg/kg以下
TBZ	柑橘類	10mg/kg以下
	バナナ	3.0mg/kg以下
IMZ	バナナ果肉	0.40mg/kg以下
	柑橘類	5.0mg/kg以下
	バナナ	2.0mg/kg以下

入果物の種類ごとの、各防かび剤の測定結果を表3に、検出率の年次変化を図2に、濃度の度数分布を図3に示した。

1. ジフェニル (DP)

1993年に検査を実施した当初から、DPは検出されて

表2 輸入果物の防かび剤測定結果

	DP	OPP	TBZ	IMZ	試料数
1993年					
濃度範囲		0.2~4.0	0.4~4.9	0.1~1.5	
平均濃度	<0.5	0.9	1.6	0.7	31
検出率(%)		54.2	54.8	29.0	
1994年					
濃度範囲		0.2~1.9	0.4~3.6	0.07~2.3	
平均濃度	<0.5	0.7	1.5	0.7	23
検出率(%)		33.3	60.9	60.9	
1995年					
濃度範囲		0.1~1.2	0.1~3.5	0.19~2.9	
平均濃度	<0.5	0.5	1.6	1.3	33
検出率(%)		37.5	45.5	54.5	
1996年					
濃度範囲		0.9~1.5	0.3~5.0	0.16~2.9	
平均濃度	<0.5	1.1	2.5	1.0	30
検出率(%)		14.3	30.0	50.0	

注1 単位：mg/kg

注2 平均濃度は検出した濃度の平均値

注3 定量限界値DP：0.5, OPP：0.1, TBZ：0.1, IMZ：0.05

表3 輸入果物種類別防かび剤測定結果 (1993~1996年)

	DP	OPP	TBZ	IMZ	試料数	生産地
オレンジ						アメリカ26 その他2
濃度範囲		0.2~4.0	0.4~3.9	0.2~1.8		
平均濃度	<0.5	1.2	2.0	0.80	28	
検出率(%)		25.0	75.0	82.1		
グレープフルーツ						アメリカ27 その他2
濃度範囲		0.2~0.6	0.1~4.9	0.1~2.3		
平均濃度	<0.5	0.35	1.4	0.77	29	
検出率(%)		20.7	75.9	55.2		
レモン						アメリカ29 不明1
濃度範囲		0.1~1.9	0.1~3.8	0.07~2.9		
平均濃度	<0.5	0.7	1.5	0.7	30	
検出率(%)		54.2	54.8	29.0		
バナナ						フィリッピン28 不明4
濃度範囲						
平均濃度	<0.5	<0.1	<0.1	<0.05	32	
検出率(%)						

いない。これはDPがすでに防かび剤としてほとんど使用されていないのでないかと考えられる。

## 2. オルトフェニルフェノール (OPP)

OPPの検出率は表2に示したように1993年54.2%、'94年33.3%、'95年37.5%、'96年14.3%と減少傾向にある。4年間の年平均濃度は、0.5~1.1mg/kg、検出された範囲は0.1~4.0mg/kgであった。柑橘類の基準値10mg/kgを超えるものは検出されず、ほとんどの検体が使用基準値をかなり下回っていた。柑橘類の種類ごとの平均濃度は表3に示したがオレンジ1.2mg/kg、グレープフルーツ0.35mg/kg、レモン0.74mg/kgで、オレンジの平均濃度が高かったが、検出率はレモンが60%と高かった。種類別の検出率年次変化はオレンジ、グレープフルーツ、レモン共に減少傾向を示していた。また種類ごとの濃度の度数分布を見ると、オレンジは各濃度範囲にまたがり広く検出されているが、グレープフルーツは0~0.5mg/kgの範囲に17%検出されていたが、その他の濃度では5%以下の検出率であった。レモンでは0~0.5mg/kgの範囲に30%それから濃度が高くなるにつれ検出率が低くなっていた。

## 3. チアベンダゾール (TBZ)

TBZの検出率は表2に示したように1993年54.8%、'94年60.9%、'95年45.5%、'96年30%と比較的高い検出率である。4年間の年平均濃度は、1.5~2.5mg/kg、検出された範囲は0.1~5.0mg/kgであり、柑橘類の基準値10mg/kgを超えるものは検出されなかった。柑橘類の種類ごとの平均濃度はオレンジ2.0mg/kg、グレープフルーツ1.4mg/kg、レモン1.7mg/kgで、オレンジの平均濃度が一番高く、グレープフルーツはその7割、レモンは8.5割でOPPの場合よく似た傾向であった。検出率はオレンジ、グレープフルーツ両者が75%と高かった。種類別の検出率年次変化は、グレープフルーツがやや減少傾向を示していたが、他は年により変動しており、はっきりしない。また種類ごとの濃度の度数分布を見ると、オレンジ、グレープフルーツ、レモン3種類とも各濃度範囲にまたがり広く検出されており、OPPの度数分布と異なっていた。

## 4. イマザリル (IMZ)

IMZについては1992年11月に食品添加物として使用基準が定められた。野菜、果実等の農作物には1993年9月に農薬の基準が設定されている。IMZの検出率は1993年29.0%、'94年60.9%、'95年54.5%、'96年50%と1993年が29%と低いが、他の年は50%以上の検出率であった。この間の平均濃度は0.7~1.3mg/kgであり、濃度の範囲は0.07~2.9mg/kgであった。柑橘類の種類ごとの平均濃度は、オレンジ0.80mg/kg、グレープフルーツ0.77

mg/kgでほぼ同じであったが、レモンは1.4mg/kgで、レモンの平均濃度は他の2種類より高かった。これはOPP、TBZと違っていた。検出率でもIMZはオレンジ82.1%、グレープフルーツ55%、レモン56.7%と高い水準にあった。特にオレンジでは1994年、1996年度は検出率100%であった。しかし、検出率は高いが使用基準値5mg/kgを超えるものは検出されなかった。図2に示したように柑橘類の種類ごとの検出率経年変化を見ると、

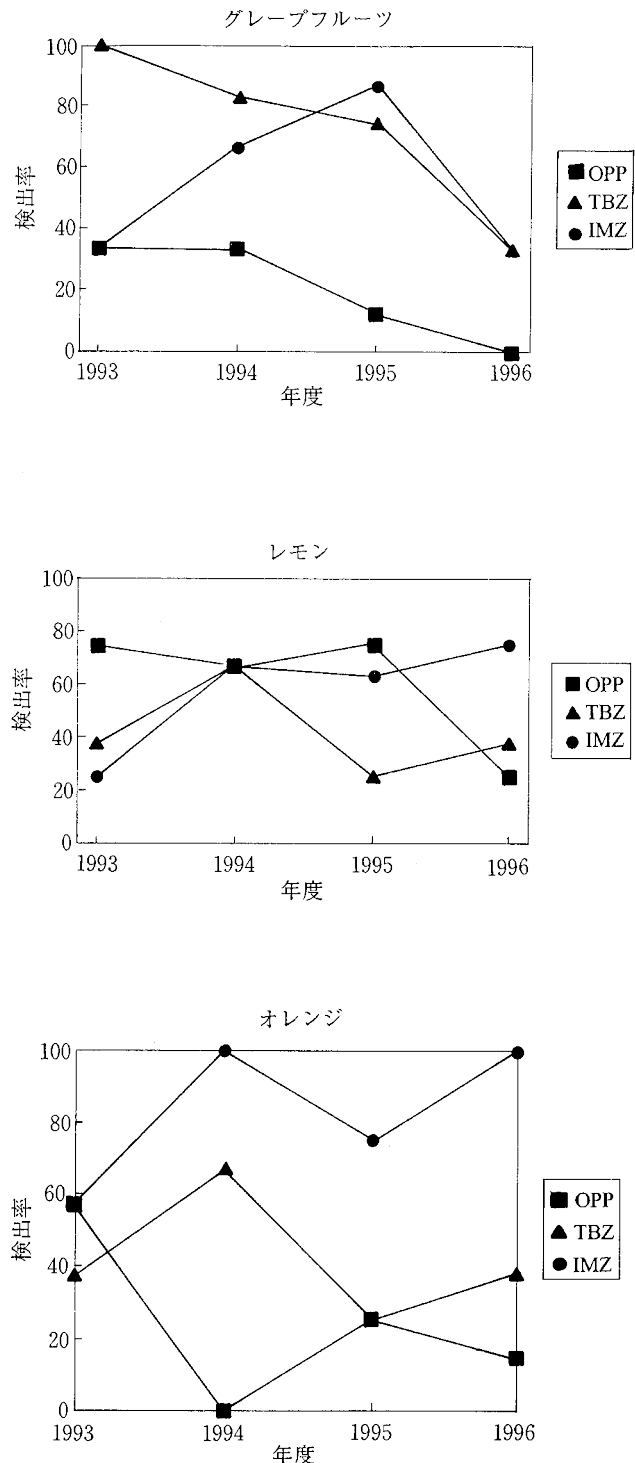


図2 柑橘類種類別各防かび剤検出率

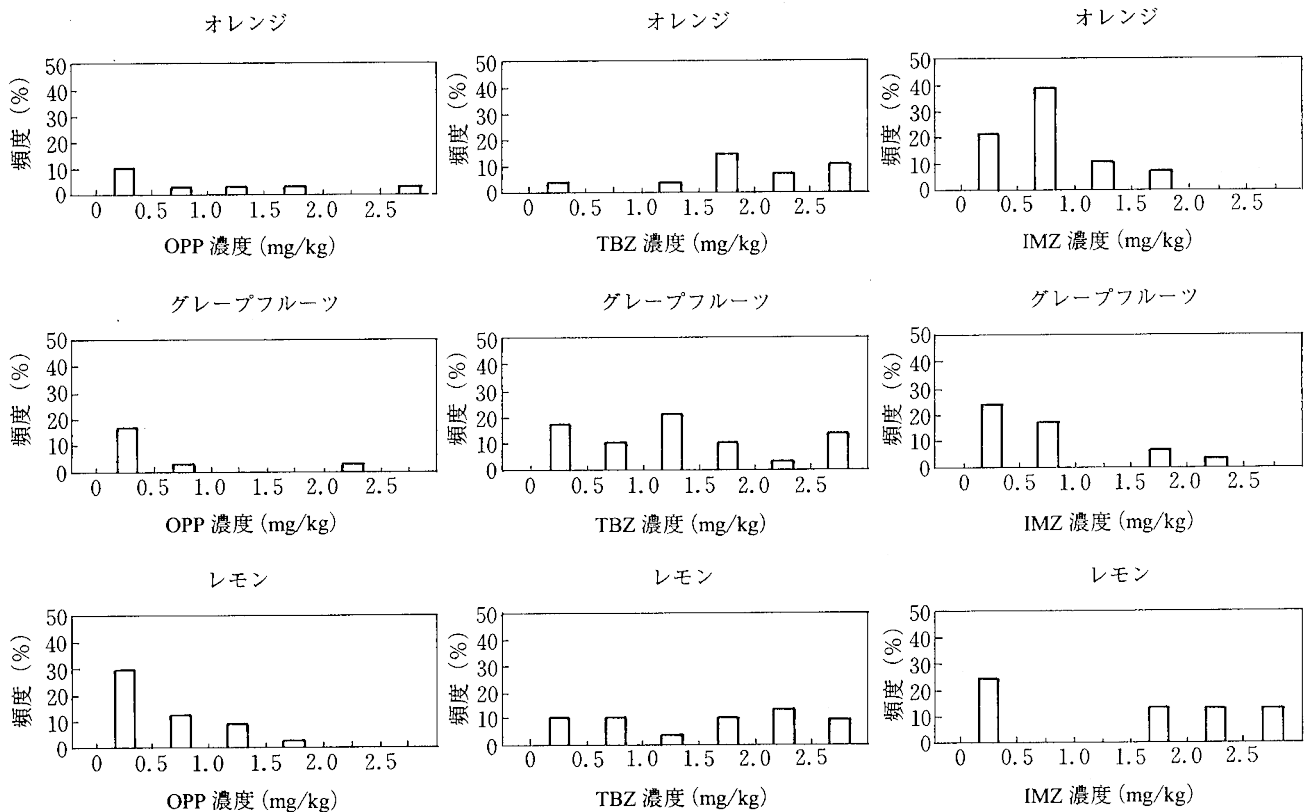


図3 柑橘類中の防かび剤濃度の度数分布

グレープフルーツは検出率が1996年度は低かったが、オレンジ、レモンの検出率の経年変化は両方とも増加の傾向にあった。

日本人の生の果実の一日摂取量は、オレンジ1.7g、グレープフルーツ1.9g、レモン2.0g、バナナ8.2gであると報告されている<sup>2)</sup>。今回の調査結果でも防かび剤は、効力がかびの種類により異なるため、いくつか併用されることが多く<sup>3)</sup>、2または3種類同時に検出されている。これらの果物の最高検出値のものばかり全種類果皮ごと食べても、一日当たりの摂取量はOPP 0.012mg/day、TBZ 0.024mg/day、IMZ 0.013mg/dayである。FAO/WHO合同残留農薬部会設定一日摂取許容量(1992年)は日本人の平均体重を50kgとしてOPPのADI 1.0mg/50kg、TBZのADI 15mg/50kg、IMZのADI 1.5mg/50kgから判断するとOPPは1/83、TBZは1/638、IMZは1/115となっており調査した輸入果物については問題ない値であった。

輸入柑橘類の調査の結果、防かび剤のOPP、TBZ、IMZがかなり高い頻度で検出されているが、バナナについてはこれら防かび剤はすべての検体から検出されていない。しかし、これら防かび剤以外の農薬について検出されるものがあり、また柑橘類では基準の設定されていない農薬が検出されることもあり、今後も調査は継続していく必要がある。

## IV 結論

1993年から1996年の4年間輸入果物中の防かび剤総計117件の検査を実施した。

1. DPについては検出されなかった。
2. OPPについて、検出率が低くなる傾向が見られ、果物の種類ではオレンジの平均濃度が1.2mg/kgと高く、検出率ではレモンが60%と高かった。
3. TBZについて、オレンジ、グレープフルーツの検出率はそれぞれ75%と高く、平均濃度も1.4~2.0mg/kgとOPP、IMZの2倍以上の値であった。
4. IMZについて、オレンジの検出率は82.1%と一番高く、グレープフルーツ、レモンの検出率も55.2%、56.7%と高かった。平均濃度は0.77~1.4mg/kgでレモンの平均濃度が高かった。
5. バナナについては防かび剤は検出されなかった。
6. 日本人のオレンジ、グレープフルーツ、レモン、バナナのOPP、TBZ、IMZ一日摂取量をそれぞれのADIと比較したところ問題ない値であった。

## 文献

- 1) 原崎孝子, 光武隆久, 寺崎由美子, 池田嘉宏: 佐賀衛研所報, 19, 56-61 (1993)
- 2) 伊藤誉志男: 食品衛生研究, 45 (6), 17-68 (1995)
- 3) 石館守三, 鈴木郁生, 谷村頭雄: 第6版食品添加物公定書解説書, 広川書店, 東京 (1992)