

## 報 文

## 輸入柑橘果実に残留するイマザリルの調査

## Measurements of Imazalil in Imported Citrus Fruits and Marmalade

柏倉 桐子\*・花井 義道\*・加藤 龍夫\*

Kiriko KASHIWAKURA\*, Yoshimichi HANAI\*  
and Tatsuo KATOU\*

## Synopsis

The imported citrus fruits have contained several kind of fungicides. These fungicides were used in post-harvest treated. The purpose of this test is to know the residue circumstance of Imazalil. The test samples are flavedo of citrus fruits (oranges, lemons and grapefruits) and marmalade which were on the market. Flavedo is outer layer peel of citrus fruits.

In the flavedo of citrus fruits, Imazalil was detected at 0.09~0.71 ppm from 9 samples out of 11 samples. So, Imazalil was found in process foods such as marmalade too. As to the marmalade Imazalil was detected at 0.02~0.20 ppm from 3 samples out of 16 samples. These three samples had been imported as raw materials from The United State of America. On the other hand, all samples of made in England and France are no detection. It was confirmed as the actuality that Imazalil had remained not only in the most part of citrus fruits, but also marmalade of process foods.

## 1. 緒 言

本実験の分析対象とした殺菌剤であるイマザリルは、柑橘類やバナナの防かび剤として各国で広く使用されているイミダゾール系の殺菌剤である。しかし、日本では農薬としての届出がなされていない未知の農薬であり、平成2年8月に輸入柑橘類に違法使用されていることが初めて判明した。イマザリルはベンゼン環に塩素の付いた構造をもち、難分解性で残留性、内部浸透性が高い<sup>1)</sup>ことが問題となり、その危険性と違法性が、社会的論議的となった。

これに対応し、厚生省は、それまで収穫後の柑橘果実に対して違法使用されていたイマザリルについて、平成4年9月28日に食品衛生法第2条第2項にいう食品添加物に該当するものと見なし、収穫後にイマザリルを使用した柑橘類などを、食品衛生法第6条の規定

に違反するものとして取扱うように通知した。その後、食品衛生調査会への諮問、答申を経て、同年11月6日、厚生省告示第246号によって改正され、新たに食品添加物としての使用が認められた。

本実験はこれらの経緯を重視し、収穫後に使用されるイマザリルが食品添加物であると見なされる以前に、その違法使用による残留実態を明確にする事を目的として行ったものである。

## 2. 実 験

## 2.1 試料および試薬

本実験の試料として、オレンジ(4検体)、レモン(3検体)およびグレープフルーツ(4検体)を1992年9月下旬に、マーマレード(16検体)を1991年8月から1992年10月の間に、東京、横浜で市販されていたものを購入した。

アセトン、酢酸エチル、アセトニトリル等の有機溶媒は和光純薬工業の試薬特級を用いた。

イマザリルは、Riedel-de-Haen社製の農薬標準品5.0mgをアセトニトリル10mlに溶解して標準原液とした。

\* 横浜国立大学 環境科学研究センター 基礎工学研究室  
Department of Environmental Engineering Science,  
Institute of Environmental Science and Technology,  
Yokohama National University, Yokohama 240  
(1992年12月1日受領)

## 2.2 装置

ガスクロマトグラフはHewlett Packard社製の5890 SERIES II型を、検出器はHewlett Packard社製の5921型原子発光検出器を用いた。

原子発光検出器は、キャピラリーカラムから溶出した分子を高温のHeプラズマ中で励起状態の原子に分解し、励起した分子が基底状態にもどる際に放射する光を分光、フォトダイオードアレイ検出器で検出する。光の波長によって各元素をモニターするので選択特異性が高い検出器である。

## 2.3 測定条件

ガスクロマトグラフおよび原子発光検出器の条件は以下の通りである。

### ※ Gas Chromatograph

Oven Temp : 80°C (1min) - (20°C/min)  
-260°C

Injection Method : Splitless

Injection Temp : 240°C

Carrier Gas : He 15ml/min

Column : HP-1 Crosslinked Methyl Silicon Gum  
(25m×0.3mm×0.17μm film thickness)

### ※ AED Detector & Signals

GC Block / Xfer Line Temp : 260°C

Cavity Block Temp : 260 °C

Make up Gas : 30ml/min

Solvent Vent Begin : 0.01min

Solvent Vent End : 3.00min

Select Element : Chlorine (480, 192nm)

## 2.4 試験溶液の調製法

### 2.4.1 添加回収実験

農薬が使用されていないオレンジ、レモン、グレープフルーツの外皮およびマーマレードに対して、柑橘外皮の場合は、1.0ppm、マーマレードの場合は0.25ppmになるよう標準原液を添加し、試験溶液と同様の操作を行って、その回収率を求めた。

それぞれの回収率は、オレンジ96.5%、レモン100.4%、グレープフルーツ94.4%で、マーマレード42.0%で、マーマレード以外の柑橘外皮はほぼ100%の結果を得た。

また、図1と図2との比較からマーマレードの保持時間に若干の遅れが見られた。

マーマレードに関するこのような結果は、出来るだけ簡便な分析法をとったために試験溶液中の共存成分が多いことや、ペクチンなどのゲル化剤が含まれてい

ることによると推察される。

しかし、これらのピークはいずれもシャープであり、妨害となるピークもないので積算上で特に問題はない。

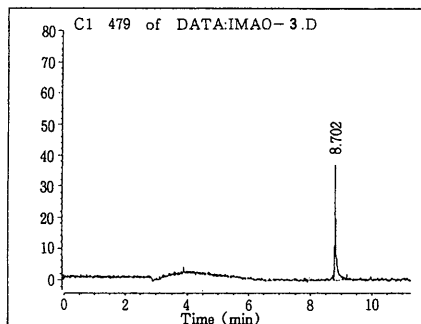


図1 オレンジの外皮から検出されたイマザリルのクロマトグラム

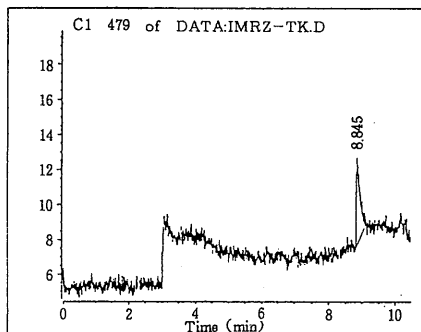


図2 オレンジマーマレードから検出されたイマザリルのクロマトグラム

### 2.4.2 柑橘果実

1個の検体試料を8分の1に分割し、任意に取り出したものからフラベド（外皮）を切り取り、細分割して試験管に取る。これにアセトン10mlを加えて24時間浸透抽出する。抽出溶液0.2mlを採取し、アセトンを揮発させた後、アセトニトリル0.2mlを加えて試験溶液とした。

定量用の標準溶液は、アセトニトリル10mlに標準原液20μlを加えたもの(1.0ppm)を用いた。

### 2.4.3 マーマレード

検体試料2gに酢酸エチル1mlを加えて3分間ホジナイズする。抽出溶液0.7mlを試験管に採取し、酢酸エチルを揮発させた後、アセトニトリル0.07mlを加えて試験溶液とした。ただし、定量については、農薬の含まれていない試料に標準原液0.5μlを添加し(0.25ppm)、試験溶液と同様の操作を行って標準溶液とした。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 柑橘果実

柑橘果実の分析結果は表1の通りである。

オレンジ4検体中4検体から0.25~0.71ppm, レモン3検体中2検体から0.09~0.32ppm, グレープフルーツ4検体中3検体から0.38~0.67ppmの濃度でイマザリルがそれぞれ検出された。

わが国に輸入される柑橘果実は、その99%がアメリカ産であり<sup>2)</sup>、検出されたイマザリルもアメリカで使用されたものであると思われる。

また、1992年5月からは、それまで植物検疫上輸入が禁止されていたオーストラリア産のレモンが解禁されたが<sup>2)</sup>、これについての詳しい実態は不明である。

1991年の柑橘類の輸入額は5億3413万ドルで、表2に示すように、グレープフルーツ、オレンジ、レモンおよびライムの順で多い。また、グレープフルーツは、フロリダ産、オレンジはカリフォルニア産、レモンはカリフォルニア産およびアリゾナ産が多くを占めている。また、レモンおよびライムの輸入量は漸減傾向にあったが、91年の寒波の影響によって生産量が落ちたことにより更に減少した。

表1 果皮(外皮)に残留するイマザリルの残留量(ppm)

試料	No.	濃度	ブランド	備考
オレンジ	1	0.40	Dole	
	2	0.25	Sunkist	
	3	0.29	UNWORLD	フロリダ産
	4	0.71	P. Q. Australia	バレンシア種
レモン	1	nd	Sunkist	
	2	0.09	不明	
	3	0.32	不明	
グレープフルーツ	1	nd	Sunkist	ルビー種
	2	0.67	Sun World	ルビー種
	3	0.38	GOLD LAND	
	4	0.64	Sunkist	

検出限界 : 0.01ppm  
不検出 : nd

表2 わが国の柑橘果実の輸入

	金額 (1,000ドル)			量 (トン)		
	89年	90年	91年	89年	90年	91年
合計	500,581	421,121	534,125	516,303	406,018	431,934
レモン・ライム	131,793	124,405	152,422	112,300	103,884	89,072
米 国	128,275	119,427	145,631	111,322	102,531	87,065
オレンジ	134,047	139,405	132,405	128,372	145,188	82,017
米 国	131,137	137,482	121,929	125,913	143,118	75,161
グレープフルーツ	234,239	156,863	248,508	275,350	156,656	260,784
米 国	231,780	149,740	244,741	271,923	147,471	255,990
その他	502	448	789	281	290	54

出典 : 1992 農林水産物の貿易 日本貿易振興会

### 3.2 マーマレード

マーマレードの分析結果は表3の通りである。

16検体中3検体から0.02~0.20ppmの濃度でイマザリルが検出された。

検出された3検体は、いずれも原材料のオレンジをアメリカから輸入していた。

なお、最も高濃度を示したのものには、原材料として、

砂糖、ネーブルオレンジと表示されており、手作り自然食品として販売されていた。また、1991年に購入し、検出されたものは高級ホテルブランドの製品であり、他の物よりも果皮の混入量が多かった。

ただし、イギリス、フランス産の製品は、果皮の混入量が多くても不検出であった。

表3 マーマレードに残留するイマザリルの残留量 (ppm)

試料No	購入年月日	濃度	備考
01	'91.08	nd	ホテルブランド
02	'91.08	nd	
03	'91.08	0.02	ホテルブランド
04	'91.08	nd	イギリス製
05	'92.10	nd	
06	'92.10	nd	
07	'92.10	nd	フランス製
08	'92.10	nd	
09	'92.10	nd	
10	'92.10	nd	フランス製
11	'92.10	0.02	
12	'92.10	nd	
13	'92.10	nd	
14	'92.10	0.20	手作り自然食品
15	'92.10	nd	イギリス製
16	'92.10	nd	イギリス製

検出限界 : 0.01ppm  
不検出 : nd

## 4. 結 語

柑橘果実に対し、平成4年12月現在までに食品添加物としての使用が認められている農薬は、イマザリル、ジフェニール、OPP、TBZの4種類である。このうち、実際に使用されているものは、ジフェニールを除く3種類で、ほとんどが3種同時に使用されている<sup>3)</sup>。しかし、これらの農薬の複合毒性についての報告は知られておらず、特にレモンには枯れ葉剤の成分である2,4-Dも使用されていることから<sup>4)</sup>、人体への影響が心配される。

また、イマザリルが検出されたマーマレードは添加物の混入されていない高級ホテルブランド品や自然食品の詐称で販売されていた。このような実態は食品の安全性を求める消費者の要望に反することであり、この種の食品の監視を厳重に行う必要がある。

なお、本実験で用いた原子発光検出器は、複雑な試料の処理を簡便にし、微量の農薬を選択性よく測定することができ、非常に有用であった。

## 謝 辞

多くの試料および情報を提供していただきました日本子孫基金の小岩順一氏に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 津村(長谷川)ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤誉志男. 食衛誌. 33 258~265 1992
- 2) 日本貿易振興会. 農林水産物の貿易. 1992
- 3) 花井義道, 井口由紀. 横浜国大環境研紀要. 16. 29~35
- 4) 花井義道, 柏倉桐子. 横浜国大環境研紀要. 18. 29~32