

崎 原 幸 子 高 村 一 知

Remaining Contents of Diphenyl in Citrus Fruits in the Market.

YUKIKO SAKIHARA , KAZUNORI TAKAMURA

## 緒 言

ジフェニル (diphenyl, biphenyl) は、昭和46年2月26日食品衛生法施行規則の一部改正により厚生省令第4号で指定された食品添加物である。

使用対象は、かんきつ類 (グレープフルーツ、レモン、オレンジ等) でありその目的はこれらかんきつ類はその軟弱な表皮に緑色のカビ *Penicillium digitatum* または青色のカビ *Penicillium italicum* が発生しやすくその防止にある。

現在これらのかんきつ類はアメリカ、南アメリカ等から輸入されているが、長期間の輸送途中の損失が問題になって使用が許可されたのである。使用法は、かんきつ類を紙箱中に包装するさいその最上部および底にジフェニルを浸ませた紙片 (大きき27.1×41.5cm程度に1枚当り2.35g位を浸透させたもの) 1枚から2枚づつを置いて使用すると、輸送または貯蔵中に昇華し、燻蒸してその目的を達する。その効果は、米国農務省調査の結果によれば、56°F、4週間でジフェニル使用区で45%、対照区で68%が腐敗状態となり、ジフェニル使用区で35%、対照区で56%は孢子を形成、ジフェニル使用区で24%、対照区で30%は汚損状態であった。腐敗、孢子形成、汚損状態の結果いずれもジフェニルの使用効果が認められている。

FAO・WHO合同残留農薬専門家委員会における検討によれば、かんきつ類が小人や病人に多く摂取されることを考慮し、人体の一日許容摂取量を0.125mg/kgと定められている。しかし、わが国においてはジフェニル残存量を0.07g/kg以下と規定している。

ジフェニルの定量方法は、比色定量法、紫外部吸収法、ガスクロマトグラフ法、リン光分析法、ケイ光分析法、赤外線吸収スペクトル法等の方法が報告されている。これらの定量法のうち、AOAC、衛生試験法において薄層クロマトグラフィー・紫外部吸収スペクトルを組み合わせた方法が操作の簡便、分析値の信頼性等から多数の試料を定量できる。

米国農務省調査報告によってもあきらかであるが、ジフェニルはその化学的性質上高温では昇華が盛んであり、わが国に輸入されるものにおいても特に夏期高温期間中のものは輸送途中及び貯蔵中高温にさらされることが多く、ジフェニルの多量の昇華による残存量も高いおそれがあるのではないかと考え6月～9月期に都内に市販されているグレープフルーツ、レモン、オレンジ37品中に含まれるジフェニルを測定したので、その結果を報告する。

## 実 験 方 法

## 1. 試薬、器具、装置および試料

〔試薬〕

硫酸 (特級)、無水硫酸ナトリウム (特級)、シクロヘキサン (特級)、ジフェニル (東京化成)

薄層担体：シリカゲルHF<sub>254</sub> (メルク社製)

ジフェニル標準溶液：純度99.5%以上を有するジフェニル50mgをシクロヘキサン100mlに溶かし、その10mlをとりシクロヘキサンを加えて100mlとした。(1ml中50μgのジフェニルを含有)

〔器具・装置〕

ミキサー：内容約500mlのもの

水蒸気蒸留装置：第八改正日本薬局方に規定さ

れた精油定量器，還流冷却器および1 l 丸底フラスコよりなる。

薄層プレート：薄層クロマトグラフィー用ガラス板 (20×20cm) にシリカゲルHF<sub>254</sub>を250μの厚さに塗布し，110°Cで45分間乾燥したもの。

展開槽

紫外線照射灯：2536Å

分光光度計：島津QV-50型

遠心分離器：クボタスイング型

〔試料〕

グレープフルーツ，レモン，オレンジは市販品と貿易商社より直接入手したものをを用いた。

## 2. かんきつ類よりジフェニルの抽出法

試料1個を適当な大きさに切ってミキサーに入れ，レモン，オレンジの場合は水300mlを加えてホモジナイズしたものを1 l 丸底フラスコに移し，水を加えて約500mlとした。

グレープフルーツの場合は水400mlを加えてホモジナイズしたものに水を加えて1,000mlにメスアップし，その500mlを丸底フラスコにとった。

フラスコ内の液に硫酸1ml，シリコン樹脂0.5 mlと沸とう石を入れた後，精油定量器をつけ，装置の基準線まで水を入れ，さらにシクロヘキササン3 mlを加えた後，還流冷却器をつけて液が沸とうしはじめてから1時間蒸留を行なった。蒸留終了後精油定量器の下層の水を除き，シクロヘキササン層を分液ロートに移し，少量の無水硫酸ナトリウムで脱水しシクロヘキササンで全量を10mlとし試験溶液とした。

## 3. 薄層クロマトグラフィー

薄層プレート (20×20cm) の下端から 2.5cm のところを原線として，右端 1 cm のところにジフェニル標準溶液を 1μl ずつ塗布し，標準溶液のスポットからさらに 2 cm 内側に試験溶液 50 μl を 1 点状に塗布し，シクロヘキササンを展開溶媒として 10cm 展開を行なった。展開終了後，薄層プレートをとりだし溶媒揮散後に暗所で紫外線照射灯にて，ジフェニルと同じ Rf 値の部分をかきとって共セン遠心管に移してシクロヘキササン 5 ml を加え，密センしてよく振り混ぜたのち遠心分離する。上澄液を紫外線吸収測定法用の

溶液とした。

## 4. 紫外線吸収法によるジフェニルの定量

上記溶液につき波長 248mμ における吸光度を測定し，ジフェニル標準溶液 1，3，5，7 ml にシクロヘキササンを加えて 50ml として，これらの液につきシクロヘキササンを対照液としてあらかじめ作製した検量線より試料中のジフェニルの量を求めた。

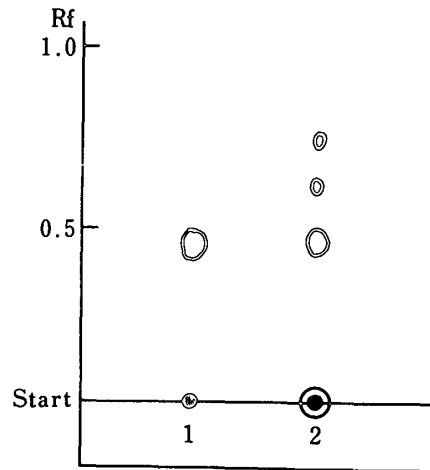


Fig. 1. Thin layer chromatogram of the extract of orange.  
developing agent: cyclohexane.

- 1 : diphenyl
- 2 : extract of orange

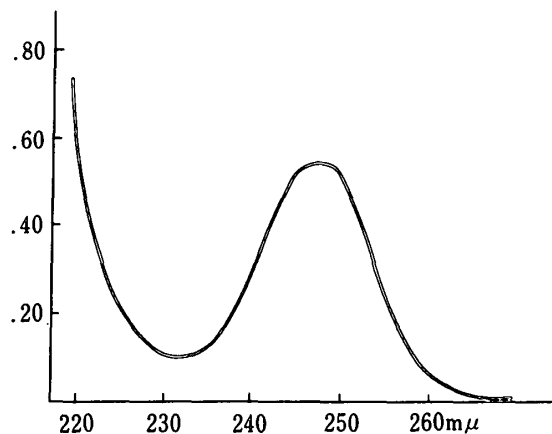


Fig. 1 Spectra of diphenyl in cyclohexane.

## 実験結果および考察

### 1. 市販かんきつ類中のジフェニル含量について

上記操作にしたがって市販のグレープフルー

ツ、レモン、オレンジ37品目についてジフェニル含量を調査した。

サンプリングについては、同じ箱内のかんきつ果実でも個体差を考慮して6～8個をサンプリングし、それぞれのジフェニル分析値を平均した。その代表例をTable 1に示した。

Table 1. Diphenyl Contents in Citrus Fruits.

No	Samples	Localities	Diphenyl Contents g/kg
2	Grapefruits	Florida	0.057
3	Grapefruits	Florida	0.012
9	Grapefruits	Florida	0.043
18	Grapefruits	Florida	0.063
20	Lemon	Calif.	0.026
22	Lemon	Calif.	0.018
26	Lemon	Calif.	0.027
31	Orange	Calif.	0.008
34	Orange	Calif.	0.027
36	Orange	Calif.	0.034

Table 1はグレープフルーツ、レモン、オレンジのジフェニル含量が多い場合で0.063g/kg、少ない場合で0.008g/kgであることを示しているが、他の実験例でもジフェニル含量が、0.07g/kgを越えている市販品は見出されなかった。

鈴木らの報告によるとかんきつ類115品目中のジフェニル含量の分析結果は0.005g/kg～0.065g/kgであることを示している。

このことから著者らの結果と大差がないことが知られる。そこでかんきつ類輸入商社をたずね現状調査した結果は夏期輸入かんきつ類は輸送途中で大量の腐敗、胞子形成、汚損があるので貯蔵まえに再選別して箱詰めする。それらのかんきつ類を市場に出荷する。

そこで著者らはオレンジの輸送中に紙箱上部にジフェニル紙2枚使用した箱中の上、中、下の部位のオレンジとジフェニル紙との関係を7箱中から分析したのでTable 2に示した。

Table 2. Diphenyl Contents in Oranges.

Carton Box	No	Samples	Localities	Diphenyl Contents g/kg
Upper layer	2	Orange	Calif.	0.049
	6	Orange	Calif.	0.052
	7	Orange	Calif.	0.061
Middle layer	2	Orange	Calif.	0.042
	6	Orange	Calif.	0.047
	7	Orange	Calif.	0.051
Lower layer	2	Orange	Calif.	0.025
	6	Orange	Calif.	0.029
	7	Orange	Calif.	0.033

上記の結果からジフェニル紙の下のオレンジはジフェニル含量が高く、下部にゆくにしたがい含量の減少がみられた。

## 要 約

市販されている輸入かんきつ類中(37品目)ジフェニル残存量を薄層クロマイグラフィー・紫外部吸収スペクトル法で定量した結果(1)夏期(6月～9月期)に船舶で輸送されるかんきつ類中のジフェニル含量は最低値0.008g/kg、最高値0.063g/kgで、許容量以下であることが推定された。

(2)カートンボックスで輸送されるオレンジについて箱上部にジフェニル紙2枚使用し、オレンジ上、中、下のジフェニル含量は上部0.049～0.061g/kg、中部0.042～0.051g/kg、下部0.025～0.033g/kgでありジフェニル紙に近い部分がオレンジへのジフェニル含量が高い結果を示した。しかしいずれもジフェニル含量は許容量以下であった。

本研究に当り御指導を賜った本学鈴木俊一教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) STANLEY, W.L., VANNIER, S.H. and GENTILI B;  
*J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 40 (1) 282 (1957).
- 2) NORMAN S., RIGG G.L. and WELLS A. W.; *ibid.*,  
49 (3) 590 (1966).
- 3) CORNELIUSSEN, P.E.; *ibid.*, 50((4) 934 (1967).
- 4) Official Method of Analysis of the A.O.  
A.C, 11th, P490 (1970).
- 5) THOMAS, R.; *Anajyst*, 85, 551 (1960).
- 6) 林敏夫, 加藤三郎; 食衛誌, 13 (1) 78 (1972).
- 7) 鈴木二郎他, 都立衛研研究年報, 23 231 (1971).
- 8) 厚生省食品化学課; 食品衛生研究, 5 524 (1971).
- 9) PIORR, W. and TOTH, L.; *Z. Lebensmitt.  
Untersuch.-Forsch.*, 135, 260 (1967).
- 10) RAJZMAN, A.; *Analyst*, 88, 117 (1963).
- 11) MCCARTHY, W. J. and WINEFORDNER, J. D.;  
*J. Assoc. Offic. Anal. Chem.*, 48(5)915(1965).
- 12) NEWHALL, W. F., ELVIN, E. J. and KNODEL,  
L. R.; *Anal. Chem*, 26 (7) 1234 (1954).