衛生化学
THE JOURNAL OF
HYGIENIC CHEMISTRY
21 (4) 235-237 (1975)

かんきつ中のジフェニル, *o*-フェニルフェノールおよびチアベンダゾールの簡易測定法

A Simplified Procedure for the Determination of Diphenyl,
o-Phenylphenol and Thiabendazole in Citrus Fruits

A method was developed for the separation and determination of three preservatives (fungicides), diphenyl (DP), *o*-phenylphenol (OPP) and thiabendazole (TB) in citrus fruits. The fruit was extracted with ethyl acetate, and the extract was concentrated. The solution, obtained by adding xylene to the concentrate and subsequently concentrating the mixture, was loaded on an alumina column (1.5×8 cm). After washing the column with hexane, DP was eluted with ethyl acetate and both OPP and TB with a mixture of aqueous ammonia and methanol (1:4). They were determined by submitting the fractions to gas-chromatography using two detectors, which were FID for the determination of DP and OPP and ECD for TB. Recoveries of DP (2 ppm), OPP (0.8 ppm), and TB (0.5 ppm) added to citrus fruits were 96.1, 95.4, and 93.7 %, respectively. This method was successfully applied for the determination of three preservatives in lemons, oranges, and grapefruits.

かんきつの保存料(防かび剤)として外国ではジフェニル(DP), *o*-フェニルフェノール(OPP)およびチアベンダゾール(TB)がしばしば使用されており, ヨーロッパ協同体加盟国ではDP 70, OPP 12, TB 2 ppmの範囲内で使用が許可されている.¹⁾ 一方, わが国ではDPについてのみ70 ppm以下の残存量で使用が許可されている. 従って, 輸入かんきつ(レモン, オレンジ, グレープフルーツ)中のOPPおよびTBの監視態勢を確立することが必要である. ここではDPを含めて3者の系統的分析法について検討した結果について報告する.

細切した試料(レモン, オレンジ, グレープフルーツ)50 gをミキサーに入れ, 塩析用水溶液(無水酢酸ナトリウム33 gと塩化ナトリウム200 gを水に溶かして1000 mlとしたもの)50 mlと抽出溶剤を加えて磨砕し, 遠心分離して溶剤層を分取し, クデルナダニッシュ(K.D.)濃縮器を用いて濃縮した後, カラムクロマトグラフィーで精製して妨害物質を除去した. 方法の概略はChart 1に示す通りである.

抽出溶剤としてはクロロホルム, ジクロロメタン, エーテルおよび酢酸エチルの4者について, それぞれ200 mlを用いた場合の抽出率を比較したところ, 酢酸エチルが最適であった. 抽出操作における回収率はDP, OPPおよびTBにおいて, それぞれ98.7, 99.2および98.4

%であった. 濃縮行程における3者の損失はほとんど認められなかった. カラムクロマトグラフィーによるクリンアップにはMerck製アルミナ(Aluminium oxid standardisiert) 100メッシュを, 110°で24時間乾燥した後, その1 gを*n*-ヘキサンに懸濁させて内径1.5 cmのガラス管に充填して使用した. 酢酸エチルが残留すると溶出の妨害となるのでK.D.濃縮器による濃縮の途中でキシレンを1 ml添加し, 酢酸エチルを完全に留去してキシレン溶液としたものをカラムに注入し, 10 mlを1画分として第1-5画分は*n*-ヘキサン, 第6-10画分は酢酸エチル, 第11-15画分はアンモニア水・メタノール混液(1:4)を溶離液として得られた溶出液区分についてガスクロマトグラフィーを行ったところ, Fig. 1に示すように妨害ピークの大部分は第2画分に来ることを認めた. Fig. 2と比較するとDPはほぼ100%が第7画分に, TBは99%が第12画分に溶出されることが知られる. OPPは第13および第14画分にも僅かに溶出されるが, その97%が第12画分に含まれるので, 第12画分のみの分析で十分であると考えられる.

標準物質による回収率はDP 99.5 %, OPP 99.3 %, TB 99.2 %であった. ただしDPとOPPは水素炎イオン化検出器付きガスクロマトグラフ(3% SE-30/Chromosorb W, カラム温度140°, 注入口温度210°), TBは炎光光度型検出器付きガスクロマトグラフ(1.2% SE-

1) R. Mestres, M. Campo, J. Tourte, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, **63**, 315 (1972).

Chart 1

Fig. 1. Gas Chromatograms of Fractions obtained by Alumina Column Chromatography

conditions of gas chromatography

Fract. No. 2, No. 7 and No. 12: Yanaco G 80 FID, 3% SE-30 on Chromosorb W 60/80, column temperature 140°, injection port 210°

Fract. No. 12: Yanaco G 80 FPD, 1.2% SE-30 on Chromosorb G 60/80, column temperature 190°, injection port 230°

Fig. 2. Distribution of Diphenyl (DP), *o*-Phenylphenol (OPP) and Thiabendazole (TB) in Fractions obtained by Alumina Column Chromatography

□ : DP
 ■ : OPP
 ▨ : TB
 ▩ : adulterants

30/Chromosorb G, カラム温度 190°, 注入口温度 230°) を用いた. 検量線は DP と OPP は検液中濃度 10—50 $\mu\text{g/ml}$ で, TB は 5—30 $\mu\text{g/ml}$ で良好な直線性を示し

た. かんきつによる添加回収実験では DP 2, OPP 0.8, TB 0.5 ppm 添加の回収率はそれぞれ 96.1, 95.4 および 93.7 %であった.

National Institute of Hygienic Sciences,

Osaka Branch

(国立衛生試験所大阪支所)

Hoenzaka No. 6, Higashi-ku, Osaka

(大阪市東区法円坂町 6)

Japan Food Research Laboratories,

Osaka Branch

(日本食品分析センター大阪支所)

Toyotsu 3-1, Suita-shi, Osaka

(大阪府吹田市豊津町 3-1)

YASUhide TONOGAI (外海 泰秀)

YOSHIO ITO (伊藤 誉志男)

MASAHIRO IWAIDA (慶田 雅洋)

HIROKO SANO (佐野 裕子)

Received April 30, 1975