

内閣府食品安全委員会
平成 15 年度食品安全確保総合調査

食品のリスク管理の実施状況等に関する調査報告書
(リンゴジュース等に含まれるパツリンの汚染実態調査分)

平成 16 年 3 月

財団法人 日本食品分析センター

目 次

1	調査の目的	1
2	調査の実施場所	1
3	調査の内容	1
4	調査方法	
4.1	検体	1
4.2	試験方法	6
5	調査結果	9
6	まとめ	13
7	検討事項	16
7.1	検量線	16
7.2	検出限界の確認	17
7.3	特異性	17
7.4	添加回収試験	18
7.5	再現性	19

食品のリスク管理の実施状況に関する調査

(リンゴジュース等に含まれるパツリンの汚染実態調査)

1 調査の目的

国内に流通しているリンゴ果汁を含むジュース類に含まれるパツリンの汚染状況を調査する。

2 試験の実施場所

財団法人 日本食品分析センター 多摩研究所
東京都多摩市永山6丁目11番10号

3 調査の内容

国内に流通しているリンゴ果汁150検体について、国際公定法(AOAC)に基づいた分析法を用いてパツリンの分析を行った。

4 調査方法

4.1 検体

日本全国のデパート、スーパー、土産物店等から計150検体を購入した。このうちスーパー等から購入した一般に流通している商品が82検体、土産物店、直接農園等から購入したいわゆる地方産品と言われる商品が68検体であった。

さらに、使用されている原料については、原産国が外国と明記されているものが8検体、国産または国内の産地が記載されているものが99検体、表示がないものが43検体であった。調査した検体の一覧を表-1に示した。

表-1-1 検体一覧(1)

検体No.	内容量	産地表示	果汁タイプ	濃縮還元/ストレート
1	160 g 缶	表記なし	混濁	濃縮還元
2	190 g 缶	国産	混濁	濃縮還元
3	280 g 缶	国産	混濁	濃縮還元
4	250 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
5	250 g 缶	国産	混濁	濃縮還元
6	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
7	190 g 缶	国産	混濁	ストレート
8	200 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
9	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
10	1000 mL 紙パック	国産	混濁	濃縮還元
11	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
12	300 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
13	280 g ペットボトル	表記なし	混濁	濃縮還元
14	1000 mL 紙パック	国産	透明	濃縮還元
15	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
16	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
17	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
18	100 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
19	200 mL 紙パック	国産	混濁	濃縮還元
20	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
21	500 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
22	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
23	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
24	195 g 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
25	250 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
26	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
27	200 g 缶	韓国	透明	濃縮還元
28	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
29	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
30	250 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
31	250 mL 紙パック	国産	混濁	濃縮還元
32	1000 mL ペットボトル	表記なし	透明	濃縮還元
33	195 g 缶	国産	混濁	濃縮還元
34	140 g ガラスびん	表記なし	混濁	ストレート
35	1000 mL 紙パック	オーストラリア	混濁	ストレート
36	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
37	250 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
38	1000 mL 紙パック	国産	混濁	濃縮還元
39	180 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
40	195 g 缶	国産	透明	濃縮還元
41	1000 mL ガラスびん	国産	透明	ストレート
42	200 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
43	250 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
44	160 g 缶	国産	混濁	ストレート
45	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
46	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート

表-1-2 検体一覧(2)

検体No.	内容量	産地表示	果汁タイプ	濃縮還元/ストレート
47	1000 mL ガラスびん	国産	透明	濃縮還元
48	190 g ガラスびん	国産	混濁	ストレート
49	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
50	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
51	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
52	500 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
53	180 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
54	200 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
55	200 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
56	200 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
57	1500 mL ペットボトル	表記なし	透明	濃縮還元
58	160 g 缶	国産	透明	濃縮還元
59	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
60	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
61	250 mL 紙パック	国産	混濁	濃縮還元
62	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
63	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
64	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
65	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
66	200 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
67	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
68	500 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
69	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
70	1000 mL 紙パック	国産	透明	ストレート
71	150 mL プラスチックボトル	国産	混濁	ストレート
72	1000 mL 紙パック	アメリカ+中国	混濁	濃縮還元
73	200 mL 紙パック	国産	混濁	濃縮還元
74	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
75	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
76	1000 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
77	125 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
78	250 mL 紙パック	表記なし	透明	濃縮還元
79	200 mL 紙パック	オランダ	透明	濃縮還元
80	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
81	200 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
82	160g 缶	国産	混濁	濃縮還元
83	100 mL ガラスびん	国産	透明	濃縮還元
84	250 mL ガラスびん	表記なし	透明	ストレート
85	296 mL ガラスびん	アメリカ	透明	ストレート
86	250 mL 紙パック	オーストラリア	透明	ストレート
87	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
88	2000 mL ペットボトル	オーストラリア	透明	濃縮還元
89	900 mL ガラスびん	国産	混濁	濃縮還元
90	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
91	190 g 缶	国産	混濁	ストレート

表-1-3 検体一覧(3)

検体No.	内容量	産地表示	果汁タイプ	濃縮還元/ストレート
92	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
93	180 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
94	160 g 缶	国産	混濁	ストレート
95	195 g 缶	国産	透明	ストレート
96	160 g 缶	国産	混濁	ストレート
97	195 g 缶	国産	混濁	ストレート
98	100 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
99	250 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
100	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
101	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
102	500 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
103	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	濃縮還元
104	1000 mL ガラスびん	国産	透明	ストレート
105	190 g ガラスびん	国産	混濁	ストレート
106	185 g レトルトパウチ	国産	混濁	ストレート
107	500 mL ガラスびん	国産	透明	ストレート
108	180 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
109	500 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
110	550 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
111	780 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
112	190 g 缶	国産	混濁	ストレート
113	195 g 缶	国産	混濁	ストレート
114	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
115	195 g 缶	国産	混濁	ストレート
116	190 g 缶	国産	混濁	ストレート
117	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
118	190 g 缶	国産	混濁	ストレート
119	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
120	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
121	1000 mL ガラスびん	国産	透明	ストレート
122	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
123	1000 mL ガラスびん	国産	透明	濃縮還元
124	200 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
125	720 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
126	500 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
127	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
128	180 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
129	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
130	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
131	100 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
132	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
133	500 mL ガラスびん	表記なし	混濁	ストレート
134	550 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
135	720 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
136	710 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
137	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート

表-1-4 検体一覧(4)

検体No.	内容量	産地表示	果汁タイプ	濃縮還元/ストレート
138	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
139	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
140	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
141	1000 mL ガラスびん	国産	透明	ストレート
142	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
143	1000 mL 紙パック	表記なし	混濁	濃縮還元
144	1000 mL ガラスびん	国産	透明	ストレート
145	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
146	1000 mL ガラスびん	国産	混濁	濃縮還元
147	180 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
148	1000 mL 紙パック	国産	混濁	ストレート
149	500 mL ガラスびん	国産	混濁	ストレート
150	1000 mL 紙パック	アメリカ	混濁	濃縮還元

4.2 試験方法

試験方法はAOAC Official method 2000.02に基づき、検出限界を0.010 µg/mlとして試験を実施した。また、検出された検体、0.010 µg/ml未満でもHPLC上にピークが認められた検体及びクロマトグラム上パツリンの測定に影響を及ぼす妨害ピークが認められた際には、高速液体クロマトグラフ-質量分析計(LC/MS)を用いて確認を行った。

試験方法は以下のとおりである。

4.2.1 器具及び装置

分液漏斗

ナス形フラスコ

遠沈管

ロータリーエバポレーター

振とう機

遠心分離機

高速液体クロマトグラフ

高速液体クロマトグラフ-質量分析計

4.2.2 試薬

パツリン：グレードなし（シグマ・アルドリッチジャパン株式会社）

酢酸エチル：特級（小宗化学薬品株式会社）

アセトニトリル：高速液体クロマトグラフ用（和光純薬工業株式会社）

炭酸ナトリウム：特級（和光純薬工業株式会社）

硫酸ナトリウム（無水）：特級（関東化学株式会社）

酢酸：特級（小宗化学薬品株式会社）

過塩素酸：含有量60 %（小宗化学薬品株式会社）

4.2.3 操作

試料10 ml〔透明果汁においてはそのまま、混濁果汁においてはよく混合した後、約40 mlを遠沈管に取り、遠心分離(3,500 r/min×5分)した上澄み液〕を取り、酢酸エチル20 mlを加えて1分間振とう抽出した。酢酸エチル層を分取し、水層には酢酸エチル20 mlを加え、同様な操作をさらに2回繰り返した。酢酸エチル層を合わせ、1.5 % (W/V)炭酸ナトリウム溶液4 mlを加え、30秒間振とうして酢酸エチル層を分取した。水層に酢酸エチル5 mlを加え、30秒間振とうした後、酢酸エチル層を分取して先の酢酸エチルと合わせた。この酢酸エチル溶液に無水硫酸ナトリウム約15 gを加えて脱水し、無水硫酸ナトリウムを酢酸エチルで洗浄して酢酸エチル溶液に合わせた。酢酸エチル溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮乾固し、pH4の酢酸溶液2 mlに溶解して、試料溶液とした。

4.2.4 高速液体クロマトグラフ操作条件

機 種：LC-10ADvp [株式会社 島津製作所]

検 出 器：紫外可視分光光度計 SPD-10AVvp [株式会社 島津製作所]

カ ラ ム：Puresil C₁₈, φ 4.6mm×25cm [日本ウォーターズ株式会社]

移 動 相：0.095 %過塩素酸(60%)及びアセトニトリルの混液(97:3)

測定波長：276 nm

カラム温度：35 °C

流 量：1.0 ml/min

注 入 量：20 μl

4.2.5 標準溶液の調製及び検量線の作成

パツリン標準品約5 mgを精密に量り、酢酸エチルに溶解して正確に25 mlとし、これを標準原液とした(200 μg/ml)。この標準原液を1 ml分取し、エタノールを加えて正確に20 mlに定容した液をパツリン校正標準液(10 μg/ml)とした。AOAC Official method 2000.02に基づきパツリン校正標準液の吸光度(276 nm)を測定し、パツリンの吸光係数から標準溶液の濃度を決定した。このパツリン校正標準液を適宜希釈し、0.5, 0.4, 0.25, 0.1及び0.05 μg/mlの標準溶液を調製した。

各標準溶液20 μlを高速液体クロマトグラフに注入し、パツリン濃度と得られたピーク高さから検量線の作成を行った。

4.2.6 濃度の算出

試料溶液20 μlを高速液体クロマトグラフに注入し、得られたピーク高さと4.2.5で作成した検量線から試料溶液中のパツリン濃度を求め、次式に従って試料中のパツリン濃度を算出した。

試料中のパツリン濃度(μg/ml)

$$= \text{試料溶液中のパツリン濃度}(\mu\text{g/ml}) \times 2 \text{ ml} / \text{試料採取量}(\text{ml})$$

4.2.7 検出限界

クロマトグラム上におけるパツリン溶液の最小検出濃度を0.05 μg/mlとすると、検出限界は次式により算出され0.010 μg/mlとなった。

(検出限界)

$$0.05 \mu\text{g/ml} \times 2 \text{ ml} / 10 \text{ ml} = 0.010 \mu\text{g/ml}$$

4.2.8 高速液体クロマトグラフ-質量分析計による確認

検出された検体及びクロマトグラム上パツリンの測定に影響を及ぼすピークが認められた検体については、以下の条件により高速液体クロマトグラフ-質量分析計(LC/MS)を用いて分析値の確認及びピークの確認を行った。

(高速液体クロマトグラフ-質量分析計操作条件)

機 種 : LC部 ; Waters2695[Waters Corporation]

検 出 器 : MS部 ; ZQ[Waters Corporation]

カ ラ ム : YMC Pro C₁₈, φ 2.0 mm×15 cm[株式会社ワイエムシィ]

カラム温度 : 25 °C

移 動 相 : 1 %酢酸及びアセトニトリルの混液 (97:3)

流 量 : 0.2 ml/min

イオン源温度 : 100 °C

コーン電圧 : 20 V

イオン化法 : エレクトロスプレー(負イオン検出モード)

設定イオン数 : m/z 153.0, 109.0 (確認)

注 入 量 : 3 µl

5 調査結果

結果を表-2に示した。また、検出された検体の一覧を表-3に、HPLCのクロマトグラム上にピークの痕跡が認められた（測定値が0.010 µg/ml未満であるが、検出限界のおよそ半分以上検出された）検体の一覧を表-4に示した。

なお、試験は併行測定2回で実施した。

また、検出された検体No. 6の高速液体クロマトグラム及び高速液体クロマトグラフィー質量分析計クロマトグラムを図-1～2に示した。

表-2-1 測定結果一覧の例(1)

検体 No.	測定値(µg/ml)			備考	産地表示
	1回目	2回目	平均		
1	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
2	<0.010	<0.010	—	—	国産
3	<0.010	<0.010	—	—	国産
4	<0.010	<0.010	—	—	国産
5	<0.010	<0.010	—	—	国産
6	0.018	0.018	0.018	LC/MSの測定値0.017 µg/ml	表記なし
7	<0.010	<0.010	—	—	国産
8	<0.010	<0.010	—	—	国産
9	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
10	<0.010	<0.010	—	—	国産
11	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
12	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 µg/ml未満のピークを認めた。LC/MSでも確認。	表記なし
13	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
14	<0.010	<0.010	—	—	国産
15	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 µg/ml未満のピークを認めた。LC/MSでも確認。	表記なし
16	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 µg/ml未満のピークを認めた。LC/MSでも確認。	表記なし
17	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
18	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
19	<0.010	<0.010	—	—	国産
20	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
21	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
22	0.018	0.018	0.018	LC/MSの測定値0.012 µg/ml	表記なし
23	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
24	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
25	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
26	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 µg/ml未満のピークを認めた。LC/MSでも確認。	表記なし
27	<0.010	<0.010	—	—	韓国
28	<0.010	<0.010	—	—	国産
29	<0.010	<0.010	—	—	国産
30	<0.010	<0.010	—	—	国産

表-2-2 測定結果一覧の例(2)

検体 No.	測定値(μg/ml)			備考	産地表示
	1回目	2回目	平均		
31	<0.010	<0.010	—	—	国産
32	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
33	<0.010	<0.010	—	—	国産
34	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
35	<0.010	<0.010	—	—	オーストラリア
36	<0.010	<0.010	—	—	国産
37	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 μg/ml未満のピークを認めた。LC/MSでも確認。	表記なし
38	<0.010	<0.010	—	—	国産
39	<0.010	<0.010	—	—	国産
40	<0.010	<0.010	—	—	国産
41	<0.010	<0.010	—	—	国産
42	<0.010	<0.010	—	—	国産
43	<0.010	<0.010	—	—	国産
44	<0.010	<0.010	—	—	国産
45	<0.010	<0.010	—	—	国産
46	<0.010	<0.010	—	—	国産
47	<0.010	<0.010	—	—	国産
48	<0.010	<0.010	—	—	国産
49	<0.010	<0.010	—	—	国産
50	0.016	0.016	0.016	LC/MSの測定値0.016 μg/ml	表記なし
51	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
52	0.016	0.016	0.016	LC/MSの測定値0.015 μg/ml	表記なし
53	<0.010	<0.010	—	—	国産
54	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
55	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
56	<0.010	<0.010	—	—	国産
57	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
58	<0.010	<0.010	—	—	国産
59	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
60	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
61	<0.010	<0.010	—	—	国産
62	<0.010	<0.010	—	—	国産
63	<0.010	<0.010	—	—	国産
64	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 μg/ml未満のピークを認めた。LC/MSでも確認。	表記なし
65	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
66	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
67	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
68	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
69	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
70	<0.010	<0.010	—	—	国産
71	<0.010	<0.010	—	—	国産

表-2-3 測定結果一覧の例(3)

検体 No.	測定値(μg/ml)			備考	産地表示
	1回目	2回目	平均		
72	<0.010	<0.010	—	—	アメリカ +中国
73	<0.010	<0.010	—	—	国産
74	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
75	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
76	<0.010	<0.010	—	HPLC で 0.010 μg/ml 未満のピーク を認めた。LC/MS でも確認。	表記なし
77	<0.010	<0.010	—	HPLC で 0.010 μg/ml 未満のピーク を認めた。LC/MS でも確認。	表記なし
78	0.020	0.020	0.020	LC/MSの測定値0.018 μg/ml	表記なし
79	<0.010	<0.010	—	—	オランダ
80	<0.010	<0.010	—	—	国産
81	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
82	<0.010	<0.010	—	—	国産
83	<0.010	<0.010	—	—	国産
84	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
85	<0.010	<0.010	—	—	アメリカ
86	0.023	0.023	0.023	LC/MS の測定値 0.022 μg/ml	オースト ラリア
87	0.025	0.024	0.025	LC/MS の測定値 0.023 μg/ml	国産
88	<0.010	<0.010	—	—	オースト ラリア
89	<0.010	<0.010	—	—	国産
90	<0.010	<0.010	—	—	国産
91	<0.010	<0.010	—	—	国産
92	<0.010	<0.010	—	—	国産
93	<0.010	<0.010	—	HPLCで妨害ピークを認めたため、 LC/MSによる測定を行った。	国産
94	<0.010	<0.010	—	—	国産
95	<0.010	<0.010	—	—	国産
96	<0.010	<0.010	—	—	国産
97	<0.010	<0.010	—	—	国産
98	<0.010	<0.010	—	—	国産
99	<0.010	<0.010	—	—	国産
100	<0.010	<0.010	—	—	国産
101	<0.010	<0.010	—	—	国産
102	<0.010	<0.010	—	—	国産
103	<0.010	<0.010	—	—	国産
104	<0.010	<0.010	—	—	国産
105	<0.010	<0.010	—	—	国産
106	<0.010	<0.010	—	—	国産
107	<0.010	<0.010	—	HPLC で妨害ピークを認めたため、 LC/MS による測定を行った。	国産
108	<0.010	<0.010	—	—	国産

表-2-4 測定結果一覧の例(4)

検体 No.	測定値(μg/ml)			備考	産地表示
	1回目	2回目	平均		
109	<0.010	<0.010	—	—	国産
110	<0.010	<0.010	—	—	国産
111	<0.010	<0.010	—	—	国産
112	<0.010	<0.010	—	—	国産
113	<0.010	<0.010	—	—	国産
114	<0.010	<0.010	—	HPLCで妨害ピークを認めたため、 LC/MSによる測定を行った。	国産
115	<0.010	<0.010	—	—	国産
116	<0.010	<0.010	—	—	国産
117	<0.010	<0.010	—	—	国産
118	<0.010	<0.010	—	—	国産
119	<0.010	<0.010	—	HPLCで妨害ピークを認めたため、 LC/MSによる測定を行った。	国産
120	<0.010	<0.010	—	—	国産
121	<0.010	<0.010	—	—	国産
122	<0.010	<0.010	—	—	国産
123	<0.010	<0.010	—	—	国産
124	<0.010	<0.010	—	—	国産
125	<0.010	<0.010	—	—	国産
126	<0.010	<0.010	—	—	国産
127	<0.010	<0.010	—	—	国産
128	<0.010	<0.010	—	—	国産
129	<0.010	<0.010	—	—	国産
130	<0.010	<0.010	—	—	国産
131	<0.010	<0.010	—	—	国産
132	<0.010	<0.010	—	—	国産
133	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
134	<0.010	<0.010	—	—	国産
135	<0.010	<0.010	—	—	国産
136	<0.010	<0.010	—	—	国産
137	<0.010	<0.010	—	—	国産
138	<0.010	<0.010	—	—	国産
139	<0.010	<0.010	—	HPLCで0.010 μg/ml未満のピークを 認めた。LC/MSでも確認。	国産
140	<0.010	<0.010	—	—	国産
141	<0.010	<0.010	—	—	国産
142	<0.010	<0.010	—	—	国産
143	<0.010	<0.010	—	—	表記なし
144	<0.010	<0.010	—	—	国産
145	<0.010	<0.010	—	—	国産
146	<0.010	<0.010	—	—	国産
147	<0.010	<0.010	—	—	国産
148	<0.010	<0.010	—	—	国産
149	<0.010	<0.010	—	—	国産
150	<0.010	<0.010	—	—	アメリカ

表-3 検出された検体

検体 No.	測定値 ($\mu\text{g/ml}$)	産地表示	果汁タイプ	濃縮還元/ ストレート
6	0.018	表記なし	透明	濃縮還元
22	0.018	表記なし	透明	濃縮還元
50	0.016	表記なし	混濁	濃縮還元
52	0.016	表記なし	透明	濃縮還元
78	0.020	表記なし	透明	濃縮還元
86	0.023	オーストラリア	透明	ストレート
87	0.025	国産	混濁	ストレート

表-4 ピークの痕跡が認められた検体

検体 No.	産地表示	果汁タイプ	濃縮還元/ ストレート
12	表記なし	透明	濃縮還元
15	表記なし	混濁	濃縮還元
16	表記なし	混濁	濃縮還元
26	表記なし	混濁	濃縮還元
37	表記なし	透明	濃縮還元
64	表記なし	透明	濃縮還元
76	表記なし	透明	濃縮還元
77	表記なし	混濁	濃縮還元
139	国産	混濁	ストレート

6 まとめ

国内に流通しているリンゴジュース類150検体（表-5参照）についてAOAC法に準拠してパツリンの分析を実施した。

表-5 検体の概要

検体数	産地表示			果汁タイプ		濃縮還元／ストレート	
	国産	外国産*	表示無し	透明	混濁	濃縮還元	ストレート
150検体	99	8	43	42	108	65	85
	66.0 %	5.3 %	28.7 %	28.0 %	72.0 %	43.3 %	56.7 %

* 内訳：韓国 1, オーストラリア 3, オランダ 1, アメリカ 2, アメリカ+中国 1

試験を実施した150検体のうち7検体から0.010 $\mu\text{g/ml}$ 以上のパツリンが検出された。さらに、9検体から0.010 $\mu\text{g/ml}$ 未満ではあるが、痕跡程度のパツリンと推測されるピークが検出された（表-6参照）。

0.010 $\mu\text{g/ml}$ 以上が検出された検体を産地別でみると、「国産」が1検体、「オーストラリア産」が1検体及び「表記なし」のものが5検体であった。検出された検体を果汁タイプでみると、透明が5検体、混濁が2検体、濃縮還元タイプが5検体、ストレートタイプが2検体であった。一方、ピークの痕跡を認めた検体は「国産」が1検体、「表示なし」のものが8検体であった。果汁タイプでみると透明が4検体、混濁が5検体、濃縮還元タイプが8検体、ストレートタイプが1検体であった。

また、検出された検体及びピークの痕跡を認めた検体の大部分は、産地の表記がないものの、スーパーの店舗などで広く国内に流通していると考えられる商品であった。

表-6 検出検体の概要

検体数			産地表示			果汁タイプ		濃縮還元/ストレート	
			国産	外国産	表示無し	透明	混濁	濃縮還元	ストレート
16検体 (10.7 %)	<0.01	9検体	1	0	8	4	5	8	1
	0.01≦	7検体	1	1	5	5	2	5	2

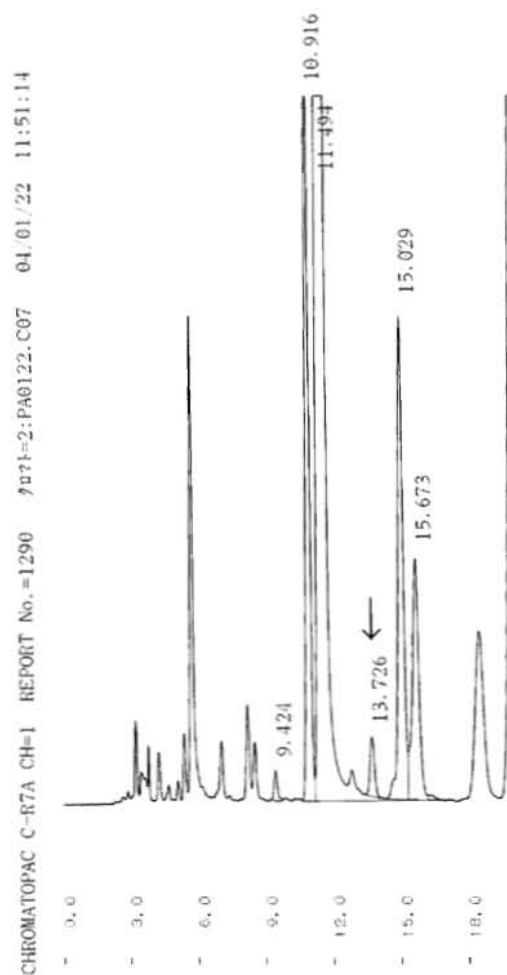


図-1 検体No. 6の高速液体クロマトグラム例

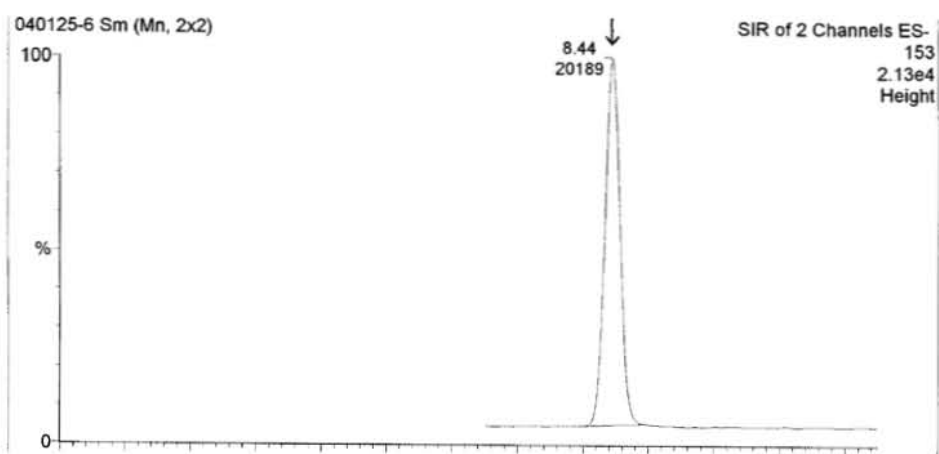


図-2 検体No. 6の高速液体クロマトグラフー質量分析計クロマトグラム例

7 検討事項

7.1 検量線

パツリンの0.5, 0.4, 0.25, 0.1及び0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の標準溶液を高速液体クロマトグラフに注入し、濃度と応答値から検量線の作成を行った。その結果、0.05～0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の範囲で直線性が認められた。

なお、標準溶液のクロマトグラム及び検量線の一例を図-3及び図-4に示した。

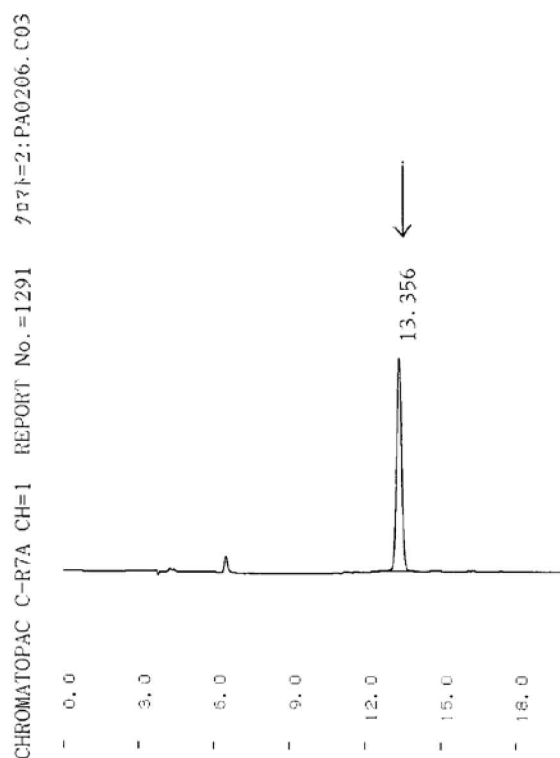


図-3 標準溶液(0.25 $\mu\text{g}/\text{ml}$)のクロマトグラム例

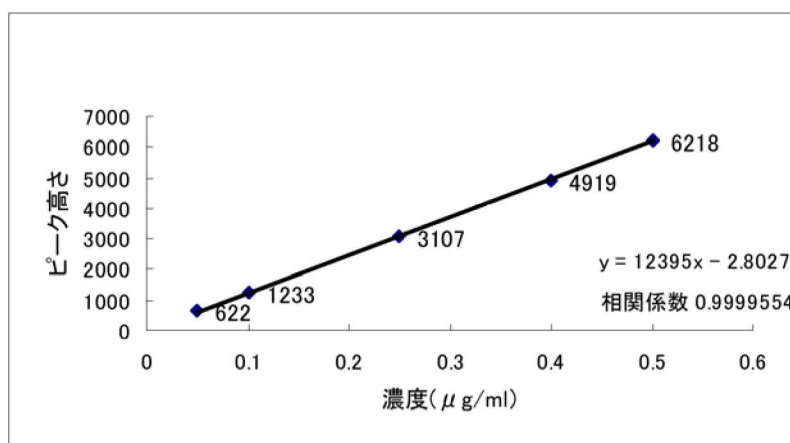


図-4 検量線の一例

7.2 検出限界の確認

パツリンを含有していない検体に検出限界の2倍濃度(0.020 µg/ml)を添加し、添加回収試験を実施したその結果を表-5に示した。

表-5 添加回収試験の結果

測定値 (µg/ml)							標準偏差 (Sx)	Sx×3	Sx×10
1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	平均			
0.018	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.00041	0.00122	0.00408

7.3 特異性

パツリンを含有していない検体について分析を実施し、パツリンの溶出位置にピークがないことを確認した。そのクロマトグラム例を図-5に示した。

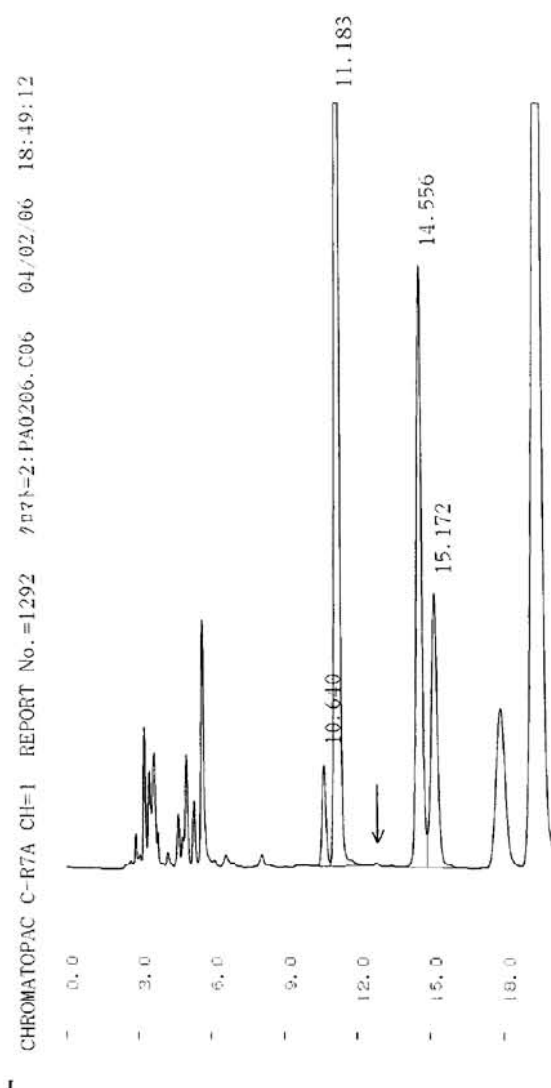


図-5 パツリンを含有していない検体のクロマトグラム

7.4 添加回収試験

パツリンを含有していない検体に検出限界の10倍濃度 (0.1 µg/ml) を添加し，添加回収試験を実施した。

その結果を表-6に，パツリンを添加したクロマトグラムを図-6に示した。

添加回収率は94.6 ～96.7 % (平均96.0 %) ， 相対標準偏差1.3 %と良好であった。

表-6 添加回収試験の結果(検出限界の10倍濃度)

回収率 (%)				相対標準偏差 (%)
1回目	2回目	3回目	平均	
96.7	94.6	96.7	96.0	1.3

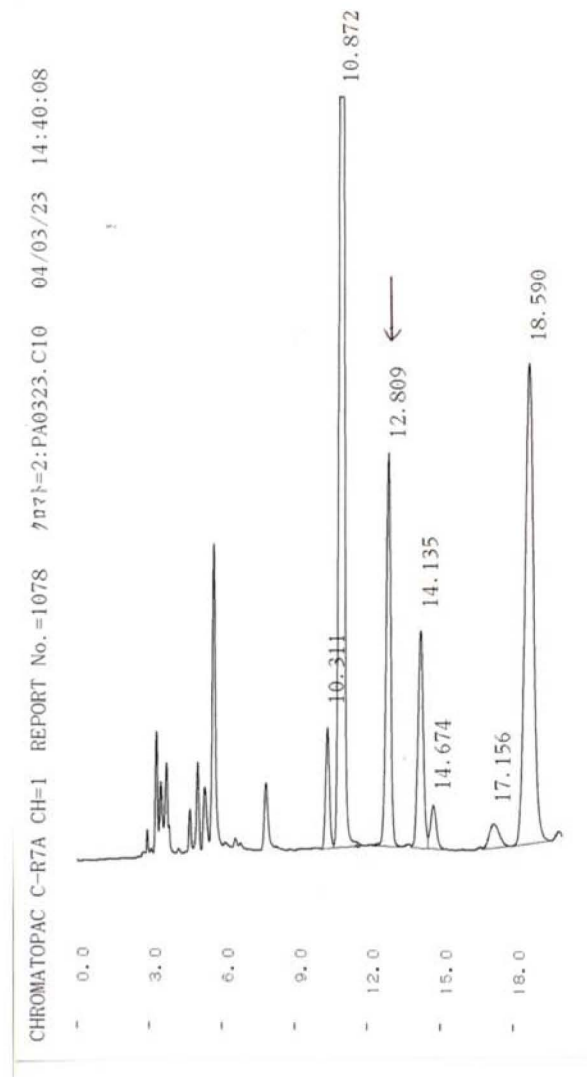


図-6 パツリンを添加した検体のクロマトグラム

7.5 再現性

パツリンを含有している検体について6回の繰り返し分析を実施し，その結果を表-7に示した。

相対標準偏差5.5 %と再現性の良い結果が得られた。

表-7 再現性試験の結果

分析値 (μg/ml)							相対標準偏差 (%)
1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	6回目	平均	
0.021	0.021	0.021	0.019	0.019	0.019	0.020	5.5

以 上