

臭化メチルくん蒸による臭素残留量の推定方法（第一報）

扇田哲男・三角 隆・内藤浩光*・後藤陸郎**

小川 昇***・谷川展暁****

横浜植物防疫所調査研究部

Method of Estimating Inorganic Bromine Residue from Fumigation with Methyl Bromide. Tetsuo OOGITA, Takashi MISUMI, Mitsuhiro NAITOU, Mutsuo GOTO, Noboru OGAWA and Nobuaki TANIGAWA (Research Division, Yokohama Plant Protection Station, 1-16-10 Shin-Yamashita, Naka-ku, Yokohama 231-0801, Japan). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* **45**: 59-61 (2009).

Abstract: We examined the relationship between the residual rate of inorganic bromine, load factor, temperature, and exposure time for soybeans and adzuki beans (a small red bean) in conditions of fumigation with methyl bromide in Japan's quarantine system. The residual rate of bromine with a load factor of 0.1-0.5 kg/ℓ for exposure time of 48 hours is 20-50% at 5℃, 30-60% at 15℃, and 40-70% at 25℃. The numbers are higher with higher temperatures. The residual rate of bromine with a load factor of 0.1-0.5 kg/ℓ at 15℃ is 50% for 24 hours, 60-70% for 48 hours, and 70-90% for 72 hours. The numbers are higher with longer exposure time. It is considered that the rate of inorganic bromine sorption could be calculated from residual gas concentration, and additionally, residual inorganic bromine present in crops could be estimated from the amount of sorption and residual rate.

はじめに

農産物の輸入において検疫措置が必要となる場合は、選別肢の一つとして臭化メチルによる消毒が行われている。臭化メチルに対する農薬残留基準は、臭素の量としてこれまで穀類、果実に設定されていたが、平成18年5月29日に食品衛生法（昭和22年法律第233号）が改正され、すべての作物に対して残留基準（暫定基準）が設定された（ポジティブリスト制）。そこで、新たに設定された豆類について、臭素残留量と臭化メチル検疫処理基準の関係について調査し、得られた知見を報告する。

材料及び方法

1. 供試作物

新たに基準が設定された豆類の中から、最も代表的な品目である大豆（アメリカ及びカナダ産）及び小豆（中国、アメリカ及びカナダ産）の2種類を供試した。

2. くん蒸方法

くん蒸は、ガス投薬孔、ガス採取孔、温度センサー挿入孔、ガス排出孔付き2ℓのガラス製くん蒸容器を用いて、①温度5℃、15℃、25℃、収容比0.1 kg/ℓ又は0.5 kg/ℓ、

くん蒸時間48時間、②温度15℃、収容比0.1 kg/ℓ又は0.5 kg/ℓ、くん蒸時間24時間、48時間及び72時間の条件で行った。薬量は、温度、収容比及びくん蒸時間別に設定されている検疫薬量基準を用いた。投薬は、臭化メチルをバイアルビンから直接ガラス製シリンジへ採取して行った。くん蒸中のガス濃度の測定は、くん蒸30分後、1時間後、2時間後、4時間後及びくん蒸終了時にガスクロマトグラフ（FID検出器付き：GC14A 島津製作所製）を用い、赤川・相馬（1995）の方法で行った。くん蒸中の温度測定は、自動温度記録計（熱電対型：チノ製）を用いて行った。くん蒸終了後、ガス排気装置を使用して1時間排気した。

3. 臭素の残留分析

作物中の臭素残留分析は、食品衛生法による告示分析法により行った。

4. 供試作物の比重測定

供試作物の比重は、電子比重計（アルファーマーラージュ社製）を使用して測定した。

5. 作物残留率の算出方法

作物残留率は、次式により算出した。

* 現在、横浜植物防疫所成田支所

** 現在、神戸植物防疫所広島支所

*** 現在、名古屋植物防疫所

**** 現在、横浜植物防疫所東京支所

作物残留率 (%) = $100 \times \text{臭素作物残留量 (ppm)} / \text{臭素収着量 (ppm)}$

臭素収着量 (ppm) = $\text{臭化メチル収着量 (ppm)} \times 77.9 / 94.9$

臭化メチル収着量 (ppm) = $\{D - C \times (1 - M/g)\} / M$

D: 薬量 (mg/ℓ)

C: くん蒸終了時濃度 (mg/ℓ)

M: 供試作物の収容量 (kg/ℓ)

g: 供試作物の比重 (g/cm³)

77.9: 臭素原子量

94.9: 臭化メチル分子量

6. 結果及び考察

48時間くん蒸におけるくん蒸温度と残留率の関係を Table 1 に示した。

大豆は収容比0.1kg/ℓの場合、残留率は5℃で24.1%、15℃で33.4%、25℃で42.0%であり、収容比0.5kg/ℓの場合、残留率は5℃で31.0～54.5%、15℃で43.1～92.8%、25℃で53.2～61.0%であった。小豆は収容比0.1kg/ℓの場合、残留率は5℃で31.2～50.1%、15℃で32.2～68.6%、25℃で33.1～101.7%であり、収容比0.5kg/ℓの場合、残留率は5℃で52.2%、15℃で57.4%、25℃で67.2%であった。大豆では、カナダ産の収容比0.5kg/ℓ、15℃の条件で、特異的に残留量が多くなったため、残留率も高くなった。また、

小豆では、中国産の収容比0.1kg/ℓ、25℃の条件で収着量が少なくなったため、残留率は101.7%と高くなった。原因については明らかにできなかったが、それ以外的大豆、小豆の残留率は、くん蒸温度が高くなるほど残留率が高くなる傾向が見られ、収容比0.1～0.5kg/ℓで残留率は5℃で20～50%、15℃で30～60%、25℃で40～70%程度であった。

くん蒸温度15℃におけるくん蒸時間と残留率の関係を Table 2 に示した。大豆は収容比0.5kg/ℓの場合、24時間くん蒸で51.7～55.1%、48時間くん蒸で72.0～92.8%、72時間くん蒸で88.1～92.8%であった。小豆は収容比0.1kg/ℓの場合、24時間くん蒸で51.1～60.9%、48時間くん蒸で64.9～68.6%、72時間くん蒸で54.8～76.1%であった。大豆、小豆の残留率は、くん蒸時間が長くなるほど残留率が高くなる傾向が見られ、収容比0.1～0.5kg/ℓで残留率は24時間くん蒸で50%、48時間くん蒸で60～70%、72時間くん蒸で70～90%程度であった。

穀類の検疫消毒の基準は、品目、くん蒸倉庫又はサイロの等級（ガス保有力）、くん蒸温度、収容比、くん蒸時間の組み合わせにより薬量が定められており、そのくん蒸方法は幾通りもあり、個々のくん蒸条件により被くん蒸物の作物残留量は様々である。相馬ら（1994）は、穀類に対する臭化メチルくん蒸では、収容比が残留量に影響し、収容比が小さいほど臭素残留量が多くなるとしているが、大

Table 1. Inorganic bromine sorption, residue, and residual rate in bean varieties fumigated with methyl bromide for 48 hours

Bean	Production area	Load factor (kg/ℓ)	Temperature (°C)	Dose (g/m ³)	Specific gravity (g/cm ³)	Residual gas concn. (mg/ℓ)	InBr sorption (ppm)	InBr (ppm)	Residual rate (%)	CT value (mg·h/ℓ)	Maximum residue limits (ppm)
Soybeans	USA-A	0.1	5	28	1.182	18.4	91.6	22.1	24.1	1,056	200
			15	23		14.2	82.1	27.4	33.4	850	
			25	17		8.0	79.4	33.4	42.0	563	
	USA-A	0.5	5	42	1.181	2.6	66.5	20.6	31.0	886	
			15	34		1.4	54.5	23.5	43.1	613	
			25	25		0.3	40.8	21.7	53.2	335	
	Canada	0.5	5	42	1.181	14.3	55.4	30.2	54.5	1,180	
			15	34		3.4	52.6	48.8	92.8	640	
			25	25		1.1	40.0	24.4	61.0	342	
Adzuki beans (Small red bean)	Canada	0.1	5	28	1.292	14.2	122.3	38.1	31.2	946	200
			15	23		8.8	122.2	39.3	32.2	661	
			25	17		3.8	110.8	36.7	33.1	372	
	USA	0.1	5	21	1.285	8.1	111.1	55.6	50.1	617	
			15	17		6.8	88.1	57.2	64.9	516	
			25	13		5.4	65.8	48.9	74.3	433	
	China	0.1	5	21	1.308	11.3	86.7	41.7	48.1	713	
			15	17		10.5	59.9	41.1	68.6	643	
			25	13		8.9	39.2	39.9	101.7	546	
	Canada	0.5	5	42	1.292	2.8	66.1	34.5	52.2	737	
			15	34		0.4	55.4	31.8	57.4	436	
			25	25		0.1	40.9	27.5	67.2	239	

Table 2. Inorganic bromine sorption, residue, and residual rate in bean varieties fumigated with methyl bromide at 15°C

Bean	Production area	Load factor (kg/ℓ)	Exposure time (hr)	Dose (g/m ³)	Specific gravity (g/cm ³)	Residual gas concn. (mg/ℓ)	InBr sorption (ppm)	InBr (ppm)	Residual rate (%)	CT value (mg·h/ℓ)	Maximum residue limits (ppm)
Soybeans	Canada	0.5	24	48	1.181	9.3	70.0	38.6	55.1	670	200
			48	34		3.4	52.6	48.8	92.8	640	
			72	31		1.6	49.4	45.8	92.8	613	
	USA-B	0.5	24	48	1.201	23.5	56.3	29.1	51.7	986	
			48	34		7.5	48.6	35.0	72.0	954	
			72	31		4.3	46.8	41.2	88.1	1,113	
Adzuki beans (Small red bean)	USA	0.1	24	26	1.285	14.5	103.7	63.1	60.9	458	200
			48	17		6.8	88.1	57.2	64.9	516	
			72	16		4.4	98.0	74.6	76.1	670	
	China	0.1	24	26	1.308	20.0	61.8	31.6	51.1	554	
			48	17		10.5	59.9	41.1	68.6	643	
			72	16		7.0	78.3	42.9	54.8	741	

豆、小豆では大きな影響は認められなかった。また、赤川ら（1994）は、温度が高いほど臭素残留率が高くなり、臭素残留量も多くなるとしている。大豆、小豆でも温度が高いほど臭素残留率が高くなる傾向が認められたが、薬量との関係から臭素残留量への影響は小さかった。被くん蒸物に対する臭化メチルガスの収着は、吸着と吸収に分類され、吸着は短時間で終了するが、吸収は長時間続くとされている。相馬ら（1978）は、蛋白含量が多い大豆ではガス吸収量が多く、くん蒸時間が長いほど影響が大きいとしている。今回の調査でも、24時間くん蒸に比較して48時間及び72時間くん蒸では、臭素残留率が明らかに高く、臭素残留量も多くなる傾向を示している。したがって、豆類の臭化メチルくん蒸では、臭素残留量を少なくする方法として、短時間くん蒸が効果的であることが明らかである。また、今回の調査により、収容比、温度及びくん蒸時間別に、大豆及び小豆の臭素残留率がどの程度であるかが明らかとなった。くん蒸は閉鎖系の倉庫又はサイロで行われるため、くん蒸薬量とくん蒸終了時のガス濃度から臭素収着

量が算出することができ、これに、作物残留率を考慮して被くん蒸物の臭素残留量を推定することが可能である。

引用文献

- 赤川敏幸・藪田重樹・岸野秀明・松岡郁子・後藤睦郎・相馬幸博（1994）臭化メチルくん蒸における穀類の臭素残留量に関する調査 II くん蒸時間及びくん蒸温度と臭素残留量. 植防研報 **30**: 19-25.
- 赤川敏幸・相馬幸博（1995）くん蒸試験における各種ガスのガスクロマトグラフによる濃度測定方法. 植防研報 **31**: 125-127.
- 相馬幸博・秋山 博・川本 登（1978）植物検疫くん蒸における臭化メチル薬量設定に関する研究 1 各植物の臭化メチルの収着に及ぼす温度、収容比、薬量の影響. 植防研報 **15**: 15-22.
- 相馬幸博・赤川敏幸・三角 隆・藪田重樹・土肥野利幸・横山亨・加藤利之（1994）臭化メチルくん蒸における穀類の臭素残留量に関する調査 I 薬量、収容比及び被くん蒸物のガス収着性と臭素残留量. 植防研報 **30**: 11-18.
- 農林水産省（1950）輸入植物検疫規程別表第3.
- 厚生労働省（2007）改正食品衛生法.