植物防疫所調査研究報告（植防研報）
第 53 号：93 ～ 102　平成 29 年（2017）

資　　料

# くん蒸剤の各種農産物における残留実態調査（第 4 報）

星川　佑輔・赤川　敏幸 [1)]・橋本　浩明

横浜植物防疫所調査研究部

Research on the Actual Situation of Fumigant Residues in Various Agricultural Commodities after Fumigation by Methyl Bromide and Phosphine IV. Yusuke Hoshikawa, Toshiyuki Akagawa[1)] and Hiroaki Hashimoto (Research Division, Yokohama Plant Protection Station, 1-16-10, Shin-Yamashita, Naka-ku, Yokohama, 231-0801 Japan. [1)] Hachinohe Branch, Shiogama Sub-station, Yokohama Plant Protection Station. yokohama_shodoku@pps.maff.go.jp) *Res. Bull. Pl. Prot.* Japan. **53**:93-102 (2017).

**Abstract:** In order to investigate the residue of fumigants after fumigation which are commonly used in plant quarantine treatment, residue trials were conducted by using 23 agricultural commodities including beans, fruits, vegetables and feeding crops after fumigation with methyl bromide ($CH_3Br$) and phosphine ($PH_3$). The residue levels of inorganic bromide, i.e. residual component subject to Maximum Residue Limit (MRL), were relatively high in soybean (succulent beans with pod), although the residue levels were below MRLs.

Although $PH_3$ residues were relatively high in maize at 1 day after fumigation, the levels decreased to below Limit of Quantification (LOQ) levels at 25 days after fumigation.

**Key Words:** residue, fumigation, phosphine, methyl bromide

## 緒　　言

植物防疫所では、検疫措置として広範に使用されるくん蒸剤について、食品の安全性確保、消費者への的確な情報提供のため、くん蒸後の残留実態調査を実施しており、2012 年度及び 2013 年度には穀類・豆類 15 作物、青果物 55 作物（横山ら：2012、2013）を、2016 年度に豆類 1 作物、青果物 10 作物、飼料作物 2 作物（赤川ら：2016）について残留実態調査を実施しているところである。

今回、さらに穀類 4 作物、青果物 18 作物、飼料作物 1 作物について残留実態調査を実施したので、その結果について報告する。

## 材料及び方法

### 1. 供試薬剤

植物検疫で使用されているくん蒸剤である臭化メチル剤（化学式：$CH_3Br$、三光化学工業(株)製、純度 99.5%、以下「MB」という）、リン化アルミニウム剤（試験では、殺虫成分及び残留農薬基準（以下「基準値」という。）の規制対象成分であるリン化水素（化学式：$PH_3$、高千穂化学工業(株)製、純度 10.2% を使用、以下「$PH_3$」という）を調査対象とした。

### 2. 供試作物

それぞれの薬剤について、供試した作物及び産地は以下のとおりであり、各くん蒸剤に供試した作物及び分析部位は、Table 1. に示した。

#### (1) MB

アスパラガス（*Asparagus officinalis* var.*altilis*、メキシコ産、秋田県産）、ピーマン（*Capsicum annuum var. grossum* 、茨城県産、岩手県産）、キャベツ（*Brassica oleracea* var. *capitata*、神奈川県産、愛知県産）、カリフラワー（*Brassica oleracea* var. *botrytis*、熊本県産、愛知県産）、セルリー（*Apium graveolens*、長野県産、静岡県産）、ぶどう（大粒種）（*Vitis* spp.、山梨県産、長野県産）、レタス（*Lactuca sativa* var. *capitata*、長野県産、茨城県産）、キウイフルーツ（*Actinidia chinensis*、愛媛県産、和歌山県産）、メロン（*Cucumis melo*、愛知県産、静岡県産）、オクラ（*Abelmoschus esculentus*、群馬県産、鹿児島県産）、たまねぎ（*Allium cepa*、佐賀県産、北海道産）、チンゲン

[1)] 横浜植物防疫所塩釜支所八戸出張所

**Table 1** Commodities used for each test and portion to be analyzed

| Commodity | Scientific name | Fumigant used for each test | | Portion to be analyzed |
|---|---|---|---|---|
| | | MB | $PH_3$ | |
| Fruits and Vegetables | | | | |
| Asparagus | *Asparagus officinalis* var. *altilis* | ○ | | Stems |
| Bell pepper | *Capsicum annuum* var. *grossum* | ○ | | Fruit after removal of stems |
| Cabbage | *Brassica oleracea* var. *capitata* | ○ | | Top after removal of stalks and obviously decomposed or withered leaves |
| Cauliflower | *Brassica oleracea* var. *botrytis* | ○ | | Flower head and stem |
| Celery | *Apium graveolens* | ○ | | Tops after removal of roots |
| Grape (large size) | *Vitis* spp. | ○ | | Fruit after removal of stems |
| Grapefruit | *Citrus paradisi* | ○ | | Peel and pulp (peel and pulp analyzed separately) |
| Head lettuce | *Lactuca sativa* var. *capitata* | ○ | | Top after removal of stalks and obviously decomposed or withered leaves |
| Kiwi fruit | *Actinidia chinensis* | ○ | | Peel and pulp (peel and pulp analyzed separately) |
| Melon | *Cucumis melo* | ○ | | Peel and pulp (peel and pulp analyzed separately) |
| Okra | *Abelmoschus esculentus* | ○ | | Fruit after removal of stems |
| Onion | *Allium cepa* | ○ | | Bulb after removal of roots and skin |
| Orange | *Citrus sinensis* | ○ | | Peel and pulp (peel and pulp analyzed separately) |
| Pak choi | *Brassica rapa* var. *chinensis* | ○ | | Leaves and stems |
| Soybean, succulent (edamame) | *Glycine max* | ○ | | Succulent beans with pod |
| Strawberry | *Fragaria* × *ananassa* | ○ | | Fruit after removal of stem end |
| Turnip | *Brassica rapa* var. *rapa* | ○ | | Root and top (root and top analyzed separately) |
| Welsh onion | *Allium fistulosum* | ○ | | Leaves and stems |
| Crops | | | | |
| Barley | *Hordeum vulgare* | | ○ | Threshed grain with hull |
| Maize | *Zea mays* | | ○ | Dry grain without husk and cob |
| Sorghum | *Sorghum bicolor* | | ○ | Grain |
| Wheat | *Triticum aestivum* | | ○ | Grain |
| Feed crops | | | | |
| Alfalfa hay | *Medicago sativa* | | ○ | Dry leaves and dry stems |

サイ（*Brassica rapa* var. *chinensis*、静岡県産、茨城県産）、エダマメ（*Glycine max*、埼玉県産、秋田県産）、いちご（*Fragaria* × *ananassa*、栃木県産、福岡県産）、かぶ（*Brassica rapa* var. *rapa*、千葉県産、神奈川県産）、ねぎ（*Allium fistulosum*、千葉県産、茨城県産）、グレープフルーツ（*Citrus paradisi*、南アフリカ産、アメリカ産）、オレンジ（*Citrus sinensis*、オーストラリア産、アメリカ産）の18品目を供試した。

(2) $PH_3$

大麦（*Hordeum vulgare*、石川県産、茨城県産）、とうもろこし（*Zea mays*、オーストラリア産、タイ産）、食用ソルガム（*Sorghum bicolor*、岩手県産、青森県産）、小麦（*Triticum aestivum*、兵庫県産、岩手県産）、アルファルファ（乾草）（*Medicago sativa*、アメリカ産）の5品目を供試した。

### 3. 試験方法

#### (1) くん蒸

① MB

市場より入手した作物はくん蒸前日まで、飼料作物は常温、飼料作物以外は5℃で保管し、くん蒸前日から所定のくん蒸温度にて温度順化を行った後、供試した。くん蒸には、投薬孔、ガス採取孔、温度センサー挿入孔及びガス排出孔付きのアクリル製くん蒸箱（容量30～100*l*）を用いた。投薬は、MBをバイアル瓶からガラス製注射器を用いて所定量を採取し行った。くん蒸中のくん蒸箱空間部のガス濃度測定は、少なくともくん蒸開始30分後及びくん蒸終了時に検知管法（光明理化学工業(株)製 高濃度臭化メチル検知管157SH）により行い、温度測定は、自動温度記録装置（(株)佐藤計量器製作所製 ミニシグマα）を用いて行った。くん蒸終了時のガス残存率は、次式により算出した。

ガス残存率（%）
=（くん蒸終了時のくん蒸箱空間部ガス濃度（mg/l）÷薬量（mg/l））× 100

くん蒸終了後は、ガス排気装置を使用し1時間以上排気した後、ガスリークチェッカー（(株)理研計器製理研式ガスリークチェッカー）及び検知管法（光明理化学工業(株)製 低濃度臭化メチル検知管157SC）によりガスが十分排気されたことを確認した。

また、くん蒸条件は、検疫処理基準（農林水産省：1987）に準じて以下のとおりとした。

青果物（オレンジ・グレープフルーツを除く）
：温度25℃、収容比0.1kg/l、くん蒸時間3時間、薬量48.5g/m$^3$
オレンジ・グレープフルーツ
：温度25℃、収容比0.1kg/l、くん蒸時間2時間、薬量48.5g/m$^3$

② $PH_3$

供試作物の入手及び保管方法は上述のMBと同じとした。くん蒸には、投薬孔、ガス採取孔、温度センサー挿入孔及びガス排出孔付きのアクリル製くん蒸箱（容量30～100*l*）を用い、投薬は、$PH_3$をガスボンベからガラス製注射器を用いて所定量を採取し行った。くん蒸中のくん蒸箱空間部のガス濃度測定は、穀類はくん蒸開始30分後、1日後、7日後、14日後、21日後及びくん蒸終了時に、飼料作物はくん蒸開始30分後、1日後、5日後及びくん蒸終了時に測定した。測定には検知管法（(株)ガステック製高濃度リン化水素検知管7H）を用いた。くん蒸箱空間部の温度測定は、自動温度記録装置（(株)佐藤計量器製作所製 ミニシグマα）を用いて行った。くん蒸終了時のガス残存率は、MBと同一式により算出した。くん蒸終了後は、ガス排気装置を使用し1時間以上排気した後、ガスリークチェッカー（(株)理研計器製理研式ガスリークチェッカー）及び検知管法（光明理化学工業(株)製　低濃度リン化水素検知管121D）によりガスが十分排気されたことを確認した。

また、くん蒸条件は、検疫処理基準（農林水産省：1971）に準じて以下のとおりとした。

穀　　類：温度10℃、収容比0.1kg/l、くん蒸日数30日間、薬量3g/m$^3$
飼料作物：温度5℃、収容比0.1kg/l、くん蒸日数9日間、薬量3g/m$^3$

#### (2) 残留分析

① MB

分析対象成分を無機臭素（以下「Br」という。）とし、磨砕均質化した試料に5%水酸化カリウム・エタノール溶液を加え、ホットプレート上で蒸発乾固した後、2～3時間かけ電気炉の温度を550℃まで上昇させ、その後5時間加熱し灰化した。これを放冷し純水を加えて溶解した後、ろ過し、ろ液にメチルオレンジ指示薬を加え、淡赤色を呈するまで2mol/lの硫酸を添加して得られた溶液を純水で100mlに定容した。この定容液から、一定量を分取し、10%スルファミン酸溶液及び3-ペンタノンを加えて混和した。さらに、0.1mol/l過マンガン酸カリウム溶液及び2mol/l硫酸を加えて静置後、2%過酸化水素水及びヘキサンを添加し、かく拌・静置後、ヘキサン層をろ過し誘導体化した。このろ過液をECD検出器付きガスクロマトグラフ（ヒューレット・パッカード社製6980）を用いて定量（定量限界：1.0～6.0ppm）した。

② $PH_3$

分析対象成分を$PH_3$とし、試料をバイアル瓶に採取し、水を加えて密閉した後、120℃で35分間加熱し、2時間放冷した。このバイアル瓶からヘッドスペースガスの一部を採取し、FPD検出器付きガスクロマトグラフ（アジレント・テクノロジー社製6890N）で定量（定量限界：0.005ppm）した。

なお、本試験は、データの公正性と信頼性確保のため、作物残留分野において、農薬の毒性及び残留性に関する試験の適正実施について（農林水産省：1999）に基づく適合確認を受けた機関で実施した。

## 結果及び考察

各剤、各作物での残留分析の結果をTable 2.及びTable 4.に、部位別分析を実施した果実の部位別重量をTable 3.に示した。

#### (1) MB

Brは、もともと自然界に存在（天然賦存）するため（結田ら：2010）、無処理区からも検出されており、分析結果は無処理区に存在する天然賦存のBrとMBくん蒸由来のBrとの合量値である。

**①残留分析結果**

残留分析結果及びガス残存率（%）はTable 2.のとおりである。部位（果肉及び果皮）別に分析を実施したものについて、果肉及び果皮の重量をTable 3.に示した。果実全体の残留量（以下、「全果実換算値」という。）の算出は、果肉及び果皮の各重量及び残留量を用い、次式により行った。

全果実換算値（mg/kg）
=（果肉残留量(mg)＋果皮残留量(mg)）÷（（果肉重量(g)＋果皮重量(g)）÷1000）

**Table 2** Inorganic bromide residues in several commodities

| Commodity | Fumigation condition | Origin of commodity | Days after treatment for analysis | Test result (mg/kg) | | | Maximum residue limit (ppm) | Residual MB gas ratio in chamber (%)[2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | Mean[1] ± S.D. | | |
| Asparagus | 3 hr 48.5 g/m$^3$ 25° C 0.1 kg/l loading | Mexico | Control | <5.0(2.7)[3] | <5.0(2.7) | <5.0 − | 100 | 58.8 |
| | | | 1 | 58.5 | 58.3 | 58.4 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 60.0 | 59.4 | 59.7 ± 0.3 | | |
| | | Akita Pref. | Control | <5.0(4.3) | <5.0(4.2) | <5.0 − | | 53.0 |
| | | | 1 | 69.8 | 69.1 | 69.4 ± 0.4 | | |
| | | | 3 | 72.4 | 71.7 | 72.0 ± 0.4 | | |
| Bell pepper | | Iwate Pref. | Control | <3.0(0.2) | <3.0(0.2) | <3.0 − | 150 | 66.6 |
| | | | 1 | 29.2 | 28.7 | 29.0 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 28.7 | 27.5 | 28.1 ± 0.6 | | |
| | | Ibaraki Pref. | Control | <3.0(0.9) | <3.0(0.8) | <3.0 − | | 70.5 |
| | | | 1 | 28.1 | 27.9 | 28.0 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 29.1 | 28.1 | 28.6 ± 0.5 | | |
| Cabbage | | Kanagawa Pref. | Control | <3.0(0.3) | <3.0(0.3) | <3.0 − | 100 | 58.8 |
| | | | 1 | 23.0 | 22.0 | 22.5 ± 0.5 | | |
| | | | 3 | 23.9 | 23.5 | 23.7 ± 0.2 | | |
| | | Aichi Pref. | Control | <3.0(0.3) | <3.0(0.3) | <3.0 − | | 53.0 |
| | | | 1 | 19.6 | 19.2 | 19.4 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 21.0 | 19.8 | 20.4 ± 0.6 | | |
| Cauliflower | | Kumamoto Pref. | Control | <2.0(0.4) | <2.0(0.3) | <2.0 − | 100 | 58.8 |
| | | | 1 | 41.3 | 41.0 | 41.2 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 43.7 | 42.0 | 42.8 ± 0.9 | | |
| | | Aichi Pref. | Control | <2.0(0.7) | <2.0(0.6) | <2.0 − | | 56.9 |
| | | | 1 | 53.2 | 52.8 | 53.0 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 54.2 | 52.8 | 53.5 ± 0.7 | | |
| Celery | | Nagano Pref. | Control | <4.0(2.9) | <4.0(2.7) | <4.0 − | 300 | 62.7 |
| | | | 1 | 23.0 | 22.0 | 22.5 ± 0.5 | | |
| | | | 3 | 22.7 | 21.2 | 22.0 ± 0.8 | | |
| | | Shizuoka Pref. | Control | <4.0(0.8) | <4.0(0.8) | <4.0 − | | 62.7 |
| | | | 1 | 21.5 | 21.3 | 21.4 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 24.9 | 24.1 | 24.5 ± 0.4 | | |
| Grape (large size) | | Yamanashi Pref. | Control | <1.0 | <1.0 | <1.0 − | 20 | 68.7 |
| | | | 1 | 5.6 | 5.5 | 5.6 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 7.0 | 6.9 | 7.0 ± 0.0 | | |
| | | Nagano Pref. | Control | <1.0 | <1.0 | <1.0 − | | 72.6 |
| | | | 1 | 8.4 | 8.4 | 8.4 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 9.9 | 9.8 | 9.8 ± 0.0 | | |
| Head lettuce | | Nagano Pref. | Control | <5.0(0.3) | <5.0(0.3) | <5.0 − | 100 | 60.8 |
| | | | 1 | 17.5 | 17.1 | 17.3 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 15.2 | 15.1 | 15.2 ± 0.0 | | |
| | | Ibaraki Pref. | Control | <5.0(4.5) | <5.0(4.4) | <5.0 − | | 62.7 |
| | | | 1 | 15.3 | 14.9 | 15.1 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 15.0 | 14.9 | 15.0 ± 0.0 | | |

| Commodity | Fumigation condition | Origin of commodity | Days after treatment for analysis | Test result (mg/kg) | | | Maximum residue limit (ppm) | Residual MB gas ratio in chamber (%)[2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | Mean[1] ± S.D. | | |
| Kiwi fruit (peel) | 3 hr 48.5 g/m$^3$ 25° C 0.1 kg/l loading | Ehime Pref. | Control | <2.0(1.2) | <2.0(1.2) | <2.0 − | – | 66.6 |
| | | | 1 | 29.5 | 28.5 | 29.0 ± 0.5 | | |
| | | | 3 | 31.3 | 29.9 | 30.6 ± 0.7 | | |
| | | Wakayama Pref. | Control | <2.0(0.5) | <2.0(0.4) | <2.0 ± − | | 66.6 |
| | | | 1 | 27.4 | 26.8 | 27.1 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 28.0 | 27.8 | 27.9 ± 0.1 | | |
| Kiwi fruit (pulp) | | Ehime Pref. | Control | <2.0(1.1) | <2.0(1.1) | <2.0 − | 30 | 66.6 |
| | | | 1 | 20.9 | 20.2 | 20.6 ± 0.4 | | |
| | | | 3 | 21.9 | 21.7 | 21.8 ± 0.1 | | |
| | | Wakayama Pref. | Control | <2.0(0.4) | <2.0(0.4) | <2.0 ± − | | 66.6 |
| | | | 1 | 17.0 | 16.9 | 17.0 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 18.2 | 18.1 | 18.2 ± 0.0 | | |
| Kiwi fruit (whole fruit[4]) | | Ehime Pref. | Control | <2.0(1.1) | <2.0(1.1) | <2.0 − | – | 66.6 |
| | | | 1 | 22.7 | 21.9 | 22.3 ± 0.4 | | |
| | | | 3 | 23.6 | 23.2 | 23.4 ± 0.2 | | |
| | | Wakayama Pref. | Control | <2.0(0.4) | <2.0(0.4) | <2.0 ± − | | 66.6 |
| | | | 1 | 19.2 | 19.0 | 19.1 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 20.4 | 20.3 | 20.4 ± 0.0 | | |
| Melon (peel) | | Aichi Pref. | Control | <3.0(1.1) | <3.0(1.1) | <3.0 − | – | 78.4 |
| | | | 1 | 18.0 | 17.8 | 17.9 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 17.2 | 17.0 | 17.1 ± 0.1 | | |
| | | Shizuoka Pref. | Control | <3.0(2.2) | <3.0(2.2) | <3.0 − | | 86.2 |
| | | | 1 | 16.5 | 16.4 | 16.4 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 17.3 | 17.1 | 17.2 ± 0.1 | | |
| Melon (pulp) | | Aichi Pref. | Control | <3.0(0.4) | <3.0(0.4) | <3.0 − | 230 | 78.4 |
| | | | 1 | 15.9 | 15.8 | 15.8 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 16.3 | 16.1 | 16.2 ± 0.1 | | |
| | | Shizuoka Pref. | Control | <3.0(0.5) | <3.0(0.5) | <3.0 − | | 86.2 |
| | | | 1 | 15.5 | 15.1 | 15.3 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 15.8 | 15.7 | 15.8 ± 0.1 | | |
| Melon (whole fruit[4]) | | Aichi Pref. | Control | <3.0(0.6) | <3.0(0.6) | <3.0 − | – | 78.4 |
| | | | 1 | 16.3 | 16.2 | 16.2 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 16.5 | 16.3 | 16.4 ± 0.1 | | |
| | | Shizuoka Pref. | Control | <3.0(0.9) | <3.0(0.9) | <3.0 − | | 86.2 |
| | | | 1 | 15.7 | 15.4 | 15.5 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 16.2 | 16.0 | 16.1 ± 0.1 | | |
| Okra | | Gunma Pref. | Control | <6.0(5.3) | <6.0(5.1) | <6.0 − | 200 | 62.7 |
| | | | 1 | 57.6 | 56.9 | 57.2 ± 0.4 | | |
| | | | 3 | 66.7 | 64.2 | 65.4 ± 1.3 | | |
| | | Kagoshima Pref. | Control | <6.0(1.5) | <6.0(1.5) | <6.0 − | | 62.7 |
| | | | 1 | 54.4 | 54.0 | 54.2 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 55.7 | 54.8 | 55.2 ± 0.5 | | |

| Commodity | Fumigation condition | Origin of commodity | Days after treatment for analysis | Test result (mg/kg) | | | Maximum residue limit (ppm) | Residual MB gas ratio in chamber (%)[2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | Mean[1] ± S.D. | | |
| Onion | 3 hr 48.5 g/m$^3$ 25° C 0.1 kg/l loading | Saga Pref. | Control | <4.0 | <4.0 | <4.0 − | 50 | 86.2 |
| | | | 1 | 11.1 | 10.6 | 10.8 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 11.9 | 11.5 | 11.7 ± 0.2 | | |
| | | Hokkaido | Control | <4.0(2.7) | <4.0(2.7) | <4.0 − | | 88.2 |
| | | | 1 | 5.5 | 5.5 | 5.5 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 5.8 | 5.7 | 5.8 ± 0.0 | | |
| Pak choi | | Shizuoka Pref. | Control | <3.0 | <3.0 | <3.0 − | 50 | 53.0 |
| | | | 1 | 20.6 | 20.4 | 20.5 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 19.6 | 19.4 | 19.5 ± 0.1 | | |
| | | Ibaraki Pref. | Control | <3.0(0.9) | <3.0(0.9) | <3.0 − | | 53.0 |
| | | | 1 | 21.7 | 21.6 | 21.6 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 23.6 | 23.2 | 23.4 ± 0.2 | | |
| Soybean, succulent (edamame) | | Saitama Pref. | Control | <3.0 | <3.0 | <3.0 − | 110 | 50.9 |
| | | | 1 | 82.6 | 80.1 | 81.4 ± 1.3 | | |
| | | | 3 | 89.5 | 85.5 | 87.5 ± 2.0 | | |
| | | Akita Pref. | Control | <3.0 | <3.0 | <3.0 − | | 54.8 |
| | | | 1 | 77.1 | 75.7 | 76.4 ± 0.7 | | |
| | | | 3 | 78.4 | 76.4 | 77.4 ± 1.0 | | |
| Strawberry | | Tochigi Pref. | Control | <2.0(0.7) | <2.0(0.7) | <2.0 − | 30 | 60.8 |
| | | | 1 | 16.3 | 16.0 | 16.2 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 16.4 | 16.3 | 16.4 ± 0.0 | | |
| | | Fukuoka Pref. | Control | <2.0(0.3) | <2.0(0.2) | <2.0 − | | 64.7 |
| | | | 1 | 14.5 | 14.1 | 14.3 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 14.1 | 13.7 | 13.9 ± 0.2 | | |
| Turnip (top) | | Chiba Pref. | Control | <4.0(2.6) | <4.0(2.4) | <4.0 − | 1000 | 62.7 |
| | | | 1 | 37.2 | 34.8 | 36.0 ± 1.2 | | |
| | | | 3 | 41.3 | 38.1 | 39.7 ± 1.6 | | |
| | | Kanagawa Pref. | Control | <4.0(1.0) | <4.0(0.9) | <4.0 − | | 54.8 |
| | | | 1 | 58.4 | 57.7 | 58.0 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 60.7 | 60.3 | 60.5 ± 0.2 | | |
| Turnip (root) | | Chiba Pref. | Control | <3.0(0.9) | <3.0(0.9) | <3.0 − | 200 | 62.7 |
| | | | 1 | 21.9 | 21.9 | 21.9 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 23.5 | 23.4 | 23.4 ± 0.1 | | |
| | | Kanagawa Pref. | Control | <3.0(0.3) | <3.0(0.3) | <3.0 − | | 54.8 |
| | | | 1 | 26.1 | 25.9 | 26.0 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 28.5 | 28.2 | 28.4 ± 0.2 | | |
| Welsh onion | | Chiba Pref. | Control | <2.0(0.6) | <2.0(0.6) | <2.0 − | 50 | 62.7 |
| | | | 1 | 23.0 | 22.7 | 22.8 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 25.2 | 24.8 | 25.0 ± 0.2 | | |
| | | Ibaraki Pref. | Control | <2.0(0.7) | <2.0(0.7) | <2.0 − | | 58.8 |
| | | | 1 | 31.0 | 30.4 | 30.7 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 36.5 | 35.8 | 36.2 ± 0.4 | | |

| Commodity | Fumigation condition | Origin of commodity | Days after treatment for analysis | Test result (mg/kg) 1 | 2 | Mean[1] ± S.D. | Maximum residue limit (ppm) | Residual MB gas ratio in chamber (%)[2] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Grapefruit (peel) | 2 hr 48.5 g/m$^3$ 25° C 0.1 kg/l loading | South Africa Rep. | Control | <4.0(1.9) | <4.0(1.7) | <4.0 − | – | 82.3 |
| | | | 1 | 20.9 | 20.4 | 20.6 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 19.3 | 18.8 | 19.0 ± 0.3 | | |
| | | United States | Control | <4.0(2.6) | <4.0(2.5) | <4.0 − | | 64.7 |
| | | | 1 | 25.7 | 25.2 | 25.4 ± 0.3 | | |
| | | | 3 | 28.1 | 26.5 | 27.3 ± 0.8 | | |
| Grapefruit (pulp) | | South Africa Rep. | Control | <4.0(0.7) | <4.0(0.7) | <4.0 − | | 82.3 |
| | | | 1 | 5.2 | 4.9 | 5.0 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 4.9 | 4.9 | 4.9 ± 0.0 | | |
| | | United States | Control | <4.0(0.7) | <4.0(0.7) | <4.0 − | | 64.7 |
| | | | 1 | 7.4 | 7.1 | 7.2 ± 0.2 | | |
| | | | 3 | 8.0 | 7.9 | 8.0 ± 0.0 | | |
| Grapefruit (whole fruit[4]) | | South Africa Rep. | Control | <4.0(1.0) | <4.0(0.9) | <4.0 − | 30 | 82.3 |
| | | | 1 | 8.6 | 8.3 | 8.4 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 8.5 | 8.4 | 8.5 ± 0.0 | | |
| | | United States | Control | <4.0(1.1) | <4.0(1.1) | <4.0 − | | 64.7 |
| | | | 1 | 11.2 | 10.9 | 11.0 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 12.2 | 11.8 | 12.0 ± 0.2 | | |
| Orange (peel) | | Australia | Control | <3.0(2.5) | <3.0(2.5) | <3.0 − | – | 74.4 |
| | | | 1 | 22.4 | 22.3 | 22.4 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 26.3 | 25.6 | 26.0 ± 0.4 | | |
| | | United States | Control | <3.0(0.7) | <3.0(0.6) | <3.0 − | | 66.6 |
| | | | 1 | 21.8 | 21.6 | 21.7 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 24.6 | 24.4 | 24.5 ± 0.1 | | |
| Orange (pulp) | | Australia | Control | <2.0(1.0) | <2.0(0.9) | <2.0 − | – | 74.4 |
| | | | 1 | 8.0 | 7.8 | 7.9 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 7.7 | 7.6 | 7.6 ± 0.1 | | |
| | | United States | Control | <2.0(0.3) | <2.0(0.3) | <2.0 − | | 66.6 |
| | | | 1 | 9.6 | 9.5 | 9.6 ± 0.0 | | |
| | | | 3 | 11.0 | 10.3 | 10.6 ± 0.4 | | |
| Orange (whole fruit[4]) | | Australia | Control | <2.0(1.4) | <2.0(1.3) | <2.0 − | 30 | 74.4 |
| | | | 1 | 11.4 | 11.2 | 11.3 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 12.4 | 12.1 | 12.2 ± 0.2 | | |
| | | United States | Control | <2.0(0.4) | <2.0(0.4) | <2.0 − | | 66.6 |
| | | | 1 | 12.8 | 12.6 | 12.7 ± 0.1 | | |
| | | | 3 | 14.5 | 14.0 | 14.3 ± 0.3 | | |

[1] Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999.
[2] (Residual gas concentration at the end of exposure time (mg/l) / Dosage rate (mg/l)) × 100
[3] Values in parentheses mean quantified inorganic bromide in control sample.
[4] Residue in whole fruit was calculated from the residues in the actual peel and pulp fractions and the actual peel and pulp weight ratio.

**Table 3** Sample weight (pulp and peel portions analyzed separately)

| Commodity | Origin of commodity | Days after treatment for analysis | Sample weight (g) | |
|---|---|---|---|---|
| | | | pulp | peel |
| Kiwi fruit | Ehime Pref. | Control | 3880 | 1090 |
| | | 1 | 3950 | 1040 |
| | | 3 | 4200 | 916 |
| | Wakayama Pref. | Control | 4010 | 1050 |
| | | 1 | 3920 | 1040 |
| | | 3 | 3810 | 1110 |
| Melon | Aichi Pref. | Control | 4587 | 1355 |
| | | 1 | 4971 | 1134 |
| | | 3 | 4818 | 1467 |
| | Shizuoka Pref. | Control | 5204 | 1683 |
| | | 1 | 5432 | 1435 |
| | | 3 | 5237 | 1696 |
| Grapefruit | South Africa Rep. | Control | 3553 | 1040 |
| | | 1 | 4423 | 1220 |
| | | 3 | 4151 | 1398 |
| | United States | Control | 3430 | 852 |
| | | 1 | 4468 | 1172 |
| | | 3 | 4502 | 1192 |
| Orange | Australia | Control | 4060 | 1280 |
| | | 1 | 3980 | 1220 |
| | | 3 | 3830 | 1280 |
| | United States | Control | 3880 | 1420 |
| | | 1 | 3920 | 1370 |
| | | 3 | 4000 | 1410 |

**Table 4** Phosphine residues in several commodities

| Commodity | Origin of commodity | Fumigation condition | Days after treatment for analysis | Test result (mg/kg) | | | | | | Maximum residue limit (ppm) | Residual $PH_3$ gas ratio in chamber (%)[2)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | Mean[1)] ± | S.D. | | |
| Barley | Ishikawa Pref. | 30 days, 3 g/m$^3$, 10° C, 0.1 kg/l loading | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | − | 0.1 | 53.7 |
| | | | 1 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | | | 3 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | | | 15 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | | | 20 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | Ibaraki Pref. | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | − | | 75.3 |
| | | | 1 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | | | 3 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | | | 15 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |
| | | | 20 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | − | | |

| Commodity | Origin of commodity | Fumigation condition | Days after treatment for analysis | Test result (mg/kg) 1 | 2 | 3 | 4 | Mean[1)] | ± | S.D. | Maximum residue limit (ppm) | Residual $PH_3$ gas ratio in chamber (%)[2)] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Maize | Australia | 30 days, 3 g/m$^3$, 10° C, 0.1 kg/l loading | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | 0.1 | 75.3 |
| | | | 1 | 0.094 | 0.092 | 0.092 | 0.086 | 0.091 | ± | 0.003 | | |
| | | | 5 | 0.020 | 0.019 | 0.018 | 0.014 | 0.018 | ± | 0.002 | | |
| | | | 25 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 30 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | Thailand | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | | 85.3 |
| | | | 1 | 0.055 | 0.055 | 0.052 | 0.051 | 0.053 | ± | 0.002 | | |
| | | | 5 | 0.009 | 0.009 | 0.008 | 0.007 | 0.008 | ± | 0.001 | | |
| | | | 25 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 30 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| Sorghum | Iwate Pref. | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | 0.1 | 32.3 |
| | | | 1 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 9 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 40 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 45 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | Aomori Pref. | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | | 21.3 |
| | | | 1 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 9 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 40 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 45 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| Wheat | Hyogo Pref. | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | 0.1 | 68.3 |
| | | | 1 | 0.030 | 0.029 | 0.025 | 0.024 | 0.027 | ± | 0.003 | | |
| | | | 3 | 0.010 | 0.010 | 0.009 | 0.009 | 0.010 | ± | 0.001 | | |
| | | | 10 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 15 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | Iwate Pref. | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | | 63.3 |
| | | | 1 | 0.016 | 0.015 | 0.014 | 0.014 | 0.015 | ± | 0.001 | | |
| | | | 3 | 0.007 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | 0.006 | ± | 0.000 | | |
| | | | 10 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 15 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| Alfalfa hay | United States (A) | 9 days, 3 g/m$^3$, 5° C, 0.1 kg/l loading | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | − | 114.7 |
| | | | 1 | 0.007 | 0.006 | 0.005 | <0.005 | 0.006 | ± | 0.001 | | |
| | | | 5 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 10 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 14 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | United States (B) | | Control | <0.005 | <0.005 | − | − | <0.005 | | − | | 98.3 |
| | | | 1 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 5 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 10 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |
| | | | 14 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | <0.005 | | − | | |

1) Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999.
2) (Residual gas concentration at the end of exposure time (mg/l) / Dosage rate (mg/l)) × 100

果肉残留量(mg) = ((果肉重量(g) ÷ 1000) × 果肉残留量(mg/kg))

果皮残留量(mg) = ((果皮重量(g) ÷ 1000) × 果皮残留量(mg/kg))

その結果、くん蒸3日後のキウイフルーツにおいて、食品、添加物等の規格基準（厚生省：1959）で定められている分析部位である「果皮を除去したもの」（果肉部分）からは、基準値を超過する値は検出されなかった。一方、果皮からは基準値をわずかに超過する値が検出された。なお、全果実換算値では、基準値を大幅に下回った。

また、他の作物についても基準値未満であった。

**②ガス残存率**

ガス残存率（%）については、作物表面に凹凸が多いアスパラガスやキャベツ、カリフラワー、エダマメ、葉部が大きいチンゲンサイやかぶのガス残存率が低く、作物表面に凹凸が少ないタマネギ、グレープフルーツのガス残存率が高くなる傾向がみられた。

また、ガス残存率が低い作物については残留量が高く、ガス残存率が高い作物は残留量が低い傾向がみられた。

**(2) $PH_3$**

残留分析結果及びガス残存率（%）は Table 4. のとおりである。

**①残留分析結果**

小麦については、くん蒸1日後は、0.015～0.027ppm と基準値 0.1ppm の4分の1前後の残留が認められたが、くん蒸10日後には定量限界未満となった。

とうもろこしについては、くん蒸1日後の残留量が、0.053～0.091ppm と比較的高かったが、くん蒸25日後には定量限界未満となった。

大麦、食用ソルガムについては、くん蒸1日後、既に残留量が定量限界未満であった。

アルファルファ（乾草）は赤川ら（2016）の調査ではくん蒸7日後に $PH_3$ が 0.01ppm 検出されているが、本調査では、くん蒸5日後に定量限界未満となっており、この差は供試植物の形状、もしくは投薬量の僅かな差によるものと考えられた。

また、$PH_3$ の減衰傾向としては、これまでの報告と同様、くん蒸後の時間経過とともに速やかに残留量が減衰する傾向が確認された。

**②ガス残存率**

食用ソルガムが 21.3%～32.3 % と最も低かったが、作物中の $PH_3$ 残留量は小麦やトウモロコシの方が高く、ガス残存率と残留量の間に明確な関連性は見出せなかった。

## 摘　要

植物検疫場面で使用されるくん蒸剤の残留実態を調査するため、各種農産物（穀類、青果物など23種）を臭化メチル（$CH_3Br$）、リン化水素（$PH_3$）によりくん蒸し、残留分析を行った。臭化メチル、リン化水素ともに、いずれの作物でも基準値を超えるものはなかった。アルファルファ（乾草）は基準値が設定されていないが、くん蒸5日後に定量限界未満（<0.005ppm）にまで減衰した。

## 引用文献

赤川敏幸・西﨑博則・林浩司・内藤浩光・扇田哲男・小畠恒夫（2016）　臭化メチル、青酸及びリン化アルミニウムくん蒸の各種農産物における残留実態調査（第3報）. 植防研報 **52**: 45-50.

厚生省（1959）　食品、添加物等の規格基準（昭和34年厚生省告示第370号）

農林水産省（1971）　輸入穀類等検疫要綱（昭和46年45農政第2628号）

農林水産省（1987）　輸入青果物検疫要綱（昭和62年62農蚕第2006号）

農林水産省（1999）　農薬の毒性及び残留性に関する試験の適正実施について（平成11年11農産第6283号）

結田康一・渋谷政夫（2010）ハロゲン元素（臭素、よう素）及び塩素の土壌植物系における天然賦存量の研究 . 原子力平和利用研究成果報告書第 **20** 巻：125-127.

横山武彦・西﨑博則・林浩司・三角隆・内藤浩光・浅野和也・小畠恒夫（2013）　臭化メチル、青酸及びリン化アルミニウムくん蒸の各種農産物における残留実態調査（第2報）. 植防研報　**49** 補冊：1-14.

横山武彦・山田邦彦・小川昇・三角隆・内藤浩光・橋本浩明・小畠恒夫（2012）　臭化メチル、青酸及びリン化アルミニウムくん蒸の各種農産物における残留実態調査. 植防研報 **48** 補冊：1-15.