

令和 4 年度 安全な農畜水産物安定供給のための
包括的レギュラトリーサイエンス研究推進委託事業
短期課題解決型研究
「臭化メチルの飼料用植物への使用に関する安全性の確保」

課題番号 (e-Rad システム課題 ID8 桁) : 22682198

試験番号 : IET 22-1017

最終報告書

2023 年 3 月

臭化メチル安全性確保共同研究コンソーシアム
一般財団法人残留農薬研究所
一般社団法人日本くん蒸技術協会

陳述書

試験名称： 臭化メチルの飼料用植物への使用に関する安全性の確保

当該試験は次に示す研究活動の不正行為への対応ガイドラインに準拠して実施された。

農林水産省所管の研究資金に係る研究活動の不正行為への対応ガイドライン（平成 18 年 12 月 15 日 農会第 1147 号農林水産技術会議事務局長，林野庁長官，水産庁長官通知）

本報告書は当該試験で使用した方法・手順が忠実に記述され，試験結果には当該試験における実施過程において得られた生データが正確に反映されている。当該試験は，試験の適正実施に関する基準（GLP）の適用対象外試験であるため，GLP 非準拠で実施した。

研究総括者

一般財団法人残留農薬研究所

化学部 残留担当部長

飯島 和昭

2023 年 3 月 29 日

試験委託者

名称： 農林水産省 消費・安全局
担当部署： 食品安全政策課 食品安全科学室
植物防疫課 防疫対策室
所在地： 東京都千代田区霞が関 1-2-1 (〒100-8950)

試験施設

名称： 一般財団法人残留農薬研究所
運営管理者： 原田 孝則 (コンソーシアム代表者)
担当部署： 化学部 残留第 1 研究室
所在地： 茨城県常総市内守谷町 4321 番地 (〒303-0043)

名称： 一般社団法人日本くん蒸技術協会
運営管理者： 坂野 雅敏
担当部署： 横浜研究室
所在地： 東京都台東区台東 1 丁目 26 番 6 号 (〒110-0016)

試験指針 (テストガイドライン) およびガイダンスの適用

農林水産省 (30 消安第 6278 号, 2019 年)

OECD Test No. 508 (2008 年)

ガイダンス：経済協力開発機構 (ENV/JM/MONO 17, 2007 年)

試験期間

試験開始日： 2022 年 6 月 15 日 (事業契約日)
第 1 回研究推進会議： 2022 年 8 月 2 日 (初年度計画検討)
第 2 回研究推進会議： 2023 年 2 月 7 日 (初年度成果報告)
履行期限： 2023 年 3 月 31 日

保管

当該試験の生データ、最終報告書および関連記録は、一般財団法人残留農薬研究所の資料保管施設で保管する。保管期間は、試験終了後 10 年間とする。ただし、当該関連事業を継続して実施している場合には、担当部署内の一時保管庫に保管する。

試験従事者

研究総括者： 飯島 和昭

研究実施責任者： 大村 克己

試験担当者

一般財団法人残留農薬研究所 (1 小課題-1 責任者)

若曾根 佳樹¹, 長田 拓也, 矢島 智成, 小林 修一,

稲垣 祐香, 小林 大介, 山口 優衣, 横瀬 千春

一般社団法人日本くん蒸技術協会 (2 小課題-2 責任者)

相馬 幸博², 高橋 正和, 町田 真生

目次

	頁
表紙 -----	1
陳述書 -----	2
試験委託者 -----	3
試験施設 -----	3
試験指針およびガイダンスの適用 -----	3
試験期間 -----	3
記録の保管 -----	3
試験従事者 -----	4
目次 -----	5
要約 -----	7
1. 目的 -----	10
2. 被験物質 -----	10
3. 分析対象物質 -----	10
4. 分析標準物質 -----	11
5. 供試作物 -----	11
6. 試験方法 -----	11
7. 残留分析 -----	14
8. 精度管理 -----	16
9. データ処理 -----	16
10. 結果および考察 -----	17
11. まとめ -----	19
12. 参考資料 -----	19

[図] ----- 20

- 図 1. くん蒸モデル装置の工程別模式図
- 図 2. 分析法のフローシート
- 図 3. 臭化メチル残留濃度に対する残存ガス排気流量の影響
- 図 4. 臭化メチル残留濃度に対する残存ガス排気時間の影響

[表] ----- 23

- 表 1. 検討対象農産品の情報
- 表 2. 排気条件の影響調査におけるくん蒸中の温湿度とガス濃度の測定結果
- 表 3. くん蒸中の温湿度とガス濃度の測定結果
- 表 4. 排気条件の影響調査における分析結果
- 表 5. ダイズ飼料加工品の分析結果
- 表 6. トウモロコシ飼料加工品の分析結果

[付図] ----- 37

- 付図 1. ダイズ飼料加工の作業写真
- 付図 2. トウモロコシ飼料加工の作業写真
- 付図 3. 検量線の一例
- 付図 4. クロマトグラムの一例

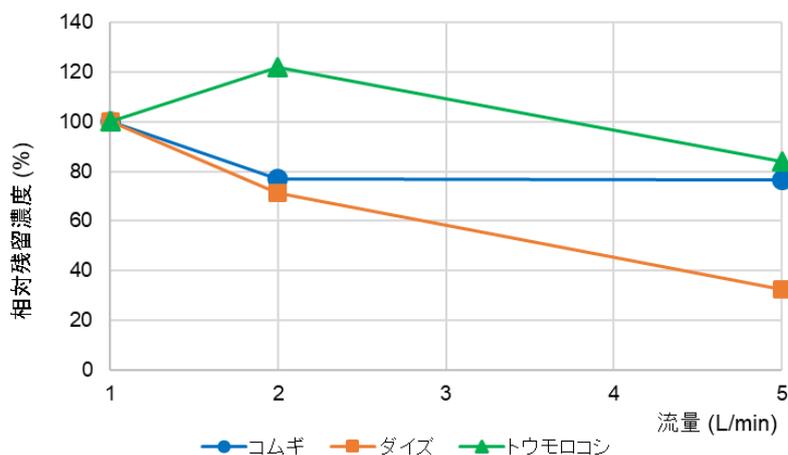
[付表] ----- 68

- 付表 1. 内部精度管理試料の分析結果
- 付表 2. ダイズの加工工程における重量測定結果

要約

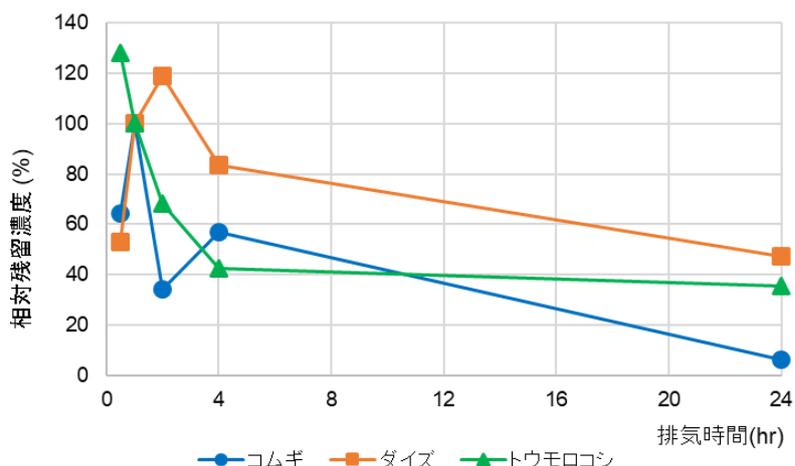
くん蒸した飼料用植物を介した畜産物の安全性を確保するため、飼料用植物に臭化メチルが残留しにくい消毒方法の確立、および飼料の製造工程における臭化メチル残留量の減衰に関する科学的データを集積することを全体目的とした。

小課題-1「安全性の高い消毒方法の確立に係る研究」は、臭化メチルの残留が生じにくい消毒方法の検索を目的として調査した（排気条件の影響調査）。検討対象としたコムギ、ダイズおよびトウモロコシのくん蒸試料は、くん蒸温度 20℃、薬量 50.0 g/m³、収容比 0.1 kg/L で 24 時間くん蒸して調製した。残存ガスの排気条件を、排気流量を 1, 2, 5 L/min とした場合の排気 1 時間後の臭化メチル残留濃度を、農産品ごとに排気流量 1 L/min に対する相対値として要約図 1 に示す。その結果、全体として排気流量が大きくなるに伴い残留濃度が低下する傾向が認められ、排気流量 5 L/min での相対残留濃度は 33～84%（ダイズ～トウモロコシ）となった。



要約図 1. 臭化メチル残留濃度に対する残存ガス排気流量の影響

残存ガス排気時の流量を 2 L/min とし、排気 0.5, 1, 2, 4, 24 時間後の臭化メチル残留濃度を、農産品ごとに排気 1 時間後に対する相対値として要約図 2 に示す。その結果、全体として排気時間が長くなるに伴い残留濃度が低下する傾向が認められ、排気 24 時間後の相対残留濃度は 7～48%（コムギ～ダイズ）となった。



要約図 2. 臭化メチル残留濃度に対する残存ガス排気時間の影響

小課題-2「飼料製造工程における残留量の減衰に係る研究」では、ダイズおよびトウモロコシでの代表的な飼料加工における臭化メチル残留濃度の低減効果の確認を目的として調査した（飼料加工の影響調査）。本年度は、トウモロコシの粉碎試料と圧ペン試料、およびダイズの搾油工程で得られる圧搾試料（搾り粕）中の臭化メチル残留濃度を調査した。くん蒸試料は、くん蒸温度 20℃、薬量 50.0 g/m³、収容比 0.1 kg/L で 24 時間くん蒸して調製し、1 時間残存ガスを排気したものを飼料加工の影響調査に供した。なお、飼料加工用の供試試料は、トウモロコシとダイズについてそれぞれ異なる 2 産地から入手し、各 2 試行の計 4 試行とした。そして、各飼料加工後の残留濃度を、各出発原料（くん蒸試料）での残留濃度で除した値の中央値を、最終的な加工係数として算出した。

ダイズでの飼料加工の影響調査における臭化メチル濃度の分析結果を要約表 1 に示す。出発原料であるダイズくん蒸試料中の臭化メチル濃度は 0.14~0.25 mg/kg の範囲であった。ダイズの搾油工程により得られた圧搾試料中の残留濃度は、全て定量限界未満 (<0.01 mg/kg) であった。最終的なダイズの圧搾工程での加工係数は<0.05 であった。

要約表 1. ダイズの飼料加工工程における臭化メチル残留濃度の測定結果

	北海道		宮 城	
	第 1 試行	第 2 試行	第 1 試行	第 2 試行
くん蒸試料 (C ₀)	0.25	0.21	0.22	0.14
圧搾試料 ^a (C _p)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
加工係数 (C _p /C ₀)	<0.04	<0.05	<0.05	<0.07

平均残留濃度 (n=4, mg/kg) ^a 飼料となる搾油後のダイズ搾り粕

トウモロコシでの飼料加工の影響調査における臭化メチル濃度の分析結果を要約表 2 に示す。くん蒸したトウモロコシ中の臭化メチル残留濃度は 0.98~1.69 mg/kg の範囲であ

った。粉碎工程により得られた粉碎試料中の残留濃度は 0.06~0.15 mg/kg の範囲であった。圧ペン工程により得られた圧ペン試料中の残留濃度は定量限界未満 (<0.01 mg/kg) であった。最終的な粉碎および圧ペン工程での加工係数は、それぞれ 0.07 および <0.01 であった。

要約表 2. トウモロコシの飼料加工工程における臭化メチル残留濃度の測定結果

	インド		アメリカ	
	第 1 試行	第 2 試行	第 1 試行	第 2 試行
くん蒸試料 (C ₀)	1.38	0.99	0.98	1.69
粉碎試料 (C _{p1})	0.09	0.06	0.15	0.11
圧ペン試料 (C _{p2})	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
加工係数-1 (C _{p1} /C ₀)	0.07	0.06	0.15	0.07
加工係数-2 (C _{p2} /C ₀)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

平均残留濃度 (n=4, mg/kg)

小課題-1 の排気条件の影響調査における研究成果から、残存ガスの排気流量を大きくし、排気時間を長くすることにより、くん蒸に伴う臭化メチル残留量を低減できる可能性が示唆された。ただし、本知見に基づく実くん蒸現場での改善には、くん蒸サイロにおける排気設備上（排気能力）の限界があること、排気時間の延長が流通遅延を招くおそれがあることを考慮する必要がある。

小課題-2 の飼料加工の影響調査における研究成果から、ダイズおよびトウモロコシでの代表的な飼料加工工程である圧搾および圧ペンにより、くん蒸に伴う臭化メチル残留量は大幅に低減し、0.01 mg/kg 未満に低減されることが確認された。本調査結果から、飼料中に残留する臭化メチルは加工工程を経ることで、より速やかに低減されることが明らかとなった。

1. 目的

くん蒸した飼料用植物を介した畜産物の安全性を確保するため、飼料用植物に臭化メチルが残留しにくい消毒方法の確立、および飼料の製造工程における臭化メチル残留量の減衰に係る科学的データを集積することを目的とする。小課題-1「安全性の高い消毒方法の確立に係る研究」では、臭化メチルの残留が生じにくい消毒方法（排気条件）の検索を目的とした。小課題-2「飼料製造工程における残留量の減衰に係る研究」では、代表的な飼料加工における臭化メチル残留量の低減効果の確認を目的とした。

2. 被験物質

剤型： 検疫用くん蒸剤
有効成分： 臭化メチル（別名：ブロモメタン，ブロムメタン）
ロット番号： 406093
純度： 99.5%以上（使用時再分析 2022年10月3日，A-7 65.4g）
供給元： 三光化学工業株式会社
保管条件： 風通しの良い屋外ボンベ保管庫

3. 分析対象物質

分析対象物質とした臭化メチルおよび内部標準物質としたヨウ化メチルの物理的・化学的性質を以下に示す。

臭化メチル

化学名： methyl bromide (CAS 化学名, bromomethane)
化学式： CH_3Br
分子量： 94.94
性状： 無色透明気体
沸点： 4°C
融点： -93.66°C
蒸気圧： 1620 mmHg (25°C)
比重： 1.730 (0°C, 4°C)
溶解性： 水 17.5 g/kg (20°C), 各種有機溶媒に混和
分配係数： log Pow 1.19

出典：安全データシート

ヨウ化メチル (内部標準物質)

化学名： methyl iodide (CAS 化学名, iodomethane)
化学式： CH_3I

分子量： 141.95
 性状： 無色液体
 沸点： 42.5℃
 融点： -66.5℃
 蒸気圧： 405 mmHg (25℃)
 蒸気密度： 4.9 (空気=1)
 比重： 2.28 (20℃, 4℃)
 溶解性： 水 14 g/L (20℃), 各種有機溶媒に可溶
 分配係数： log Pow 1.5

出典：安全データシート

4. 分析標準物質

臭化メチル

被験物質と同じ

ヨウ化メチル (内部標準物質)

品名： ヨーカヒューム (農林水産省登録 第 22463 号, くり専用)
 剤型： くん蒸剤
 有効成分： ヨウ化メチル (別名：ヨードメタン)
 ロット番号： 19X03
 純度： 99.0%以上
 供給元： 井筒屋化学産業株式会社 (熊本県)
 保管条件： 室温

5. 供試作物

排気条件の影響調査 (小課題-1) の供試試料は, 先行研究成果との比較が可能なコムギに, 代表的な輸入飼料であるダイズとトウモロコシを加えた 3 品目を選択した。飼料加工の影響調査 (小課題-2) の供試試料は, 代表的な輸入飼料であるダイズとトウモロコシを選択した。検討対象とした各作物の情報を表 1 に示す。

6. 試験方法

6.1. くん蒸条件

排気条件の影響調査 (小課題-1, 一般財団法人残留農薬研究所)

くん蒸モデル装置： アクリル製真空デシケーター, 12 L 容 (外寸; 300×222×360 mm, 内寸; 260×180×260 mm, アズワン VL 型, 東京都), N86KT.18 循環・排気用コンプレッサー装着

収容比：	0.1 kg/L(試料 1.22 kg/12.2 L)
くん蒸温度：	20±2°C (くん蒸開始時)
投薬量：	50.0 g/m ³ (循環注入方式, 臭化メチル原液 347 μL を注入)
くん蒸時間：	24 時間
ガス濃度測定：	くん蒸 10, 30 分後, 1, 3, 6, 24 時間後 (ガス測定用モニターFI-8000)
ガス排気流量：	2 L/min (比較条件 1, 2, 5 L/min)
ガス排気時間：	1 時間 (比較条件 0.5, 1, 2, 4, 24 時間)

飼料加工の影響調査 (小課題-2, 一般社団法人日本くん蒸技術協会)

くん蒸モデル装置： アクリル製真空デシケーター, 12.2 L 容 (260×260×180 mm), 庫内攪拌用リズムファン, 設置型リングブロー VFZ301PN, KOFLOC RK1710 流量計付き

収容比：	0.1 kg/L(表 3 参照)
くん蒸温度：	20±2°C (表 3 参照)
投薬量：	50.0 g/m ³ (ガス体注入方式)
くん蒸時間：	24 時間
ガス濃度測定：	くん蒸 15 分後, 1, 4, 24 時間後 (GC-FID 測定)
ガス排気流量：	1 L/min
ガス排気時間：	1 時間

6.2. くん蒸操作

6.2.1. 排気条件の影響調査 (小課題-1, 一般財団法人残留農薬研究所)

くん蒸装置内に試料を入れ, 下方より小型扇風機により装置内の空気を循環させた。必要量の被験物質を外付けガラス瓶に採取し, くん蒸装置およびガスモニターと接続した後, ガスモニターの内蔵ポンプを稼働し, 気化した被験物質を装置内に循環して試料をくん蒸した (図 1-A)。装置内のガス濃度が平衡状態となったことを確認し (10~15 分程度), ガスモニターを取り外した (図 1-B)。なお, 複数くん蒸装置を稼働しない場合は, ガスモニターは取り外さずくん蒸した)。ガス濃度を測定する時点で, 再びガスモニターを取り付けて装置内のガス濃度を計測した (図 1-C)。一定時間くん蒸した後に最終残存ガス濃度を計測し, ガスモニターを取り外してエアコンプレッサーを接続し, 所定の流量および時間稼働して, くん蒸装置内の残存ガスを排気した(図 1-D)。くん蒸ガス濃度の測定時には, 温度および湿度を記録した。くん蒸ガス濃度とくん蒸時間の積である CT 値を g・h/m³ 単位で算出した。

6.2.2. 飼料加工の影響調査 (小課題-2, 一般社団法人日本くん蒸技術協会)

くん蒸装置内に試料を入れ, 装置内の空気をリズムファンにより循環させた。必要量の

被験物質を、ガス体注入方式で装置内に導入して、試料をくん蒸した。ガス濃度を測定する時点で、50 μL の装置内ガスを採取して、GC-FIDで測定した。一定時間くん蒸した後、最終残存ガス濃度を計測し、ガス排気装置により1時間排気した。くん蒸後の試料は、残存ガスを1時間排気した後、直ちに宅配便（常温）にて分析場所へ送付した。

くん蒸ガス濃度の測定時には、温度および湿度を記録した。くん蒸ガス濃度とくん蒸時間の積であるCT値を $\text{g}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 単位で算出した。

機器及び装置の操作条件

定温庫：	株式会社 FTH 製
上皿天秤：	EB-4300DW（株式会社島津製作所）
マイクロシリンジ：	SYRINGE、710N、PT5（ハミルトン・カンパニー・ジャパン株式会社）
くん蒸容器：	12L アクリル製くん蒸容器
圧力計：	液柱型マノメーターPWW-600（株式会社岡野製作所）
温湿度計：	AD-5644A（株式会社エー・アンド・デイ）
攪拌装置：	シルキー・ウィンド S（リズム株式会社）
排気装置：	設置型リングブロー VFZ301PN（テラル株式会社）
ガスクロマトグラフィー：	GC-2014（株式会社島津製作所）
検出器：	FID
カラム（Packed Column）：	3.2 ϕ x2.1m, Silicone SE-30 10%, Chromosorb WAW, 80/100 メッシュ（ジエルクイニス株式会社）
温度：	注入口；110 $^{\circ}\text{C}$ ，カラム；85 $^{\circ}\text{C}$ ，検出器；150 $^{\circ}\text{C}$
ガス流量：	キャリアー（ N_2 ）；40 mL/min，水素；55 kPa，空気；40 kPa
試料ガス注入量：	50 μL

6.3. 飼料加工操作

6.3.1. ダイズの圧搾

ダイズの圧搾操作の作業写真を、付図1に示す。くん蒸したダイズ試料 800 g を、電動圧搾機（TR-397EP，株式会社イリイ，大阪府）に投入して、ダイズ油を搾油して、飼料となる圧搾試料（搾り粕）を分取した。圧搾試料は、紙袋に入れ、吸水シートで包み、カートンボックスに梱包して識別し、常温宅配便にて分析場所へ送付した。なお、搾油した油分については、飼料製造工程での副産物であるため、分析対象試料とはせずに廃棄した。

ダイズの圧搾試料の分析においては、圧搾試料の半分（ダイズ試料 400g 分）について、分析場所にて2倍量のヘキサンを加えて振とう抽出した後、濾別して一晩乾燥させた抽出粕を調製して圧搾試料と同様に分析に供した。

6.3.2. トウモロコシの粉砕および圧ペン

トウモロコシの粉砕および圧ペン操作の作業写真を、付図 2 に示す。

1) 粉砕

くん蒸したトウモロコシ試料 400 g を、NEWTRY 手挽き穀物粉砕機にて粉砕した。粉砕試料は、紙袋に入れ、吸水シートで包み、カートンボックスに梱包して識別し、常温宅配便にて分析場所へ送付した。

2) 圧ペン

小粒種（インド産）は、くん蒸後のサンプル 400 g に、700 mL の水を加え、121°C で 30 分間、オートクレーブ（HV-50II LB, 平山製作所, 埼玉県）で軟化处理した。軟化处理したサンプルを製麺機（RSS-220C, YONGKANG HAIYOU ELECTRIC CO., LTD., 中国）を用いて厚さ約 2.5~3.0 mm に圧ペンし、90°C に設定した定温乾燥器（DS-42, ヤマト科学株式会社, 東京都）に 1 時間入れ乾燥させた。その後再度、製麺機を用いて厚さ約 0.2 mm 以下に圧ペンした。

大粒種（アメリカ産）は、くん蒸後のサンプル 400 g に対して、500 mL の水を加え、121°C で 30 分間、オートクレーブで軟化处理した。軟化处理したサンプルをプレスサンドメーカー（MA861, 株式会社丸隆, 東京都）で加熱しながら圧ペンした。

圧ペン試料は、紙袋に入れ、吸水シートで包み、カートンボックスに梱包して識別し、常温宅配便にて分析場所へ送付した。

7. 残留分析

7.1. 試薬および機器

メタノール, *n*-ヘキサン：残留農薬試験用（関東化学株式会社）

水： PURELAB Flex System (Veolia Water Solutions & Technologies)
で精製した水

ホモジナイザー： PT3100 (KINEMATICA AG)

遠心分離機： 6000 (株式会社久保田製作所)

ヘッドスペース注入口, 電子捕獲型検出器付きガスクロマトグラフ (HS-GC-ECD) :
GC-ECD; 7890A (Agilent Technologies, Inc., USA),
ヘッドスペース注入装置 ; 7697A Headspace Sampler (Agilent
Technologies, Inc.)

データ処理装置： ChemStation (Agilent Technologies, Inc.)

7.2. 機器および装置の操作条件

ヘッドスペース注入装置

バイアルサイズ :	20 mL
バイアル平衡化 :	10 min (50°C)
注入時間 :	0.2 min
サンプルループ :	1 mL (60°C)
トランスファライン温度 :	70°C

GC-ECD

検出器 :	ECD
注入モード :	スプリット (スプリット比 5:1)
カラム :	InertCap AQUATIC-2 (ジーエルサイエンス株式会社, 東京都), 内径 0.53 mm, 長さ 75 m, 膜厚 3.0 μm
温度 :	カラム ; 30°C (1 min 保持)–10°C/min–120°C, 検出器 ; 240°C
ガス流量 :	キャリアー (He) ; 10 mL/min, メイクアップガス (N ₂) ; 20 mL/min
保持時間 :	臭化メチル ; 4.1 min, ヨウ化メチル (内部標準物質) ; 5.7 min

7.3. 検量線の作成

臭化メチルの分析標準物質 1 mL (1.73 g) を, 100 mL 容メスフラスコに精秤し, メタノールで定容して 17300 mg/L の標準原液を調製した。標準原液を, メタノールで希釈して 346 mg/L の標準溶液を調製し, さらにメタノール/水 (8:2, v/v) 混液で希釈して 100 mg/L の標準溶液を調製した。ヨウ化メチルの分析標準物質 1 mL を 100 mL 容メスフラスコに精秤し, メタノールで定容して 10000 μL/L の内部標準物質の標準原液を調製した。この標準原液を, メタノールで希釈して 100 μL/L の内部標準物質溶液を調製し, さらにメタノール/水 (8:2, v/v) 混液で段階的に希釈して 0.005 μL/L の内部標準物質溶液を調製した。100 mg/L の臭化メチル標準溶液を 0.005 μL/L の内部標準物質溶液で希釈して, 臭化メチル濃度が 0.0015, 0.005, 0.025, 0.1, 0.5, 2.5 および 20 mg/L, 内部標準物質濃度が 0.005 μL/L の検量線用標準溶液を調製した。これらの検量線用標準溶液を HS-GC-ECD に注入して, データ処理装置を用いて臭化メチルならびにヨウ化メチルの各ピーク面積を測定し, 横軸に濃度比, 縦軸にピーク面積比をとって検量線を作成した。なお, 標準原液の調製作業は, 臭化メチルボンベ等を予め -20°C 以下の冷凍室内で実施した。

7.4. 分析操作

試料 20.0 g は粉碎せずにそのまま遠心管にはかりとり、メタノール／水 (8:2, v/v) 混液 40 mL および内部標準物質 (ヨウ化メチル 0.2 $\mu\text{L/L}$) 溶液 1 mL を加え、0.5~1 分間摩砕抽出した。抽出物を 5,000 $\times g$ で 15 分間遠心分離し、上澄液 5 mL を HS 用バイアルに封入した。これらの操作は全て氷冷下で操作した。また、抽出溶液は予めドライアイスを入れて冷却して使用した。HS-GC-ECD を操作して、試験液中の臭化メチルおよびヨウ化メチルの各ピーク面積を求め、試料中の残留濃度を算出した。

8. 精度管理

試料の分析に際しては、分析を行う都度、無処理試料ならびに 0.1 mg/kg 添加回収試料 (内部精度管理試料) の併行分析を 1 点ずつ行った。

9. データ処理

各試料の測定値について平均値を算出した。そして、各分析値の最大値と最小値の差 (レンジ: R) を算出した。また、4 連分析としたダイズおよびトウモロコシについては相対標準偏差を、2 連分析のコムギについては変動係数を算出した。4 連分析の RSD が 10% よりも大きい場合、グラップズ検定により、外れ値を確認した。外れ値があった場合も、4 連分析の結果をそのまま採用して、解析した。

飼料加工の影響調査においては、次式に従い加工係数を算出し、各工程の最終的な加工係数を 4 試行の中央値として求めた。

$$\text{加工係数} = \frac{\text{加工品中の残留濃度}}{\text{出発原料 (くん蒸試料) 中の残留濃度}}$$

10. 結果および考察

10.1. 分析法

先行研究で構築したHS-GC-ECDを用いた臭化メチル分析法の分析フローを図2に示す。当該分析法については、供試試料であるコムギ、ダイズおよびトウモロコシを含む各種農産品において分析法の妥当性を確認済である。なお、当該分析法の定量限界は0.01 mg/kgであり、検出限界は0.003 mg/kgである。

併行分析した内部精度管理試料の分析結果を付表1に示す。その結果は、回収率が70～119%の範囲で、かつ、無添加試料の分析結果は全て定量限界未満であり、分析上の問題は認められなかった。

10.2. 試料の調製

排気条件の影響調査（小課題-1）に供したコムギ、ダイズおよびトウモロコシ試料の産地および品種等の情報を表1-1に示す。また、飼料加工の影響調査（小課題-2）に供したダイズおよびトウモロコシ試料の情報を表1-2に示す。そして、ダイズの加工工程における重量測定結果を付表2に示す。圧搾工程および分析時のヘキサン抽出工程での重量差から算出された供試ダイズの総油分は21～23%であり、この値は文献値20%²⁾と同等であった。

排気条件の影響調査ならびに飼料加工の影響調査用のくん蒸試料の調製における温湿度とガス濃度の測定結果ならびにCT値の算出結果を、それぞれ表2ならびに表3に示す。一般社団法人日本くん蒸技術協会におけるダイズおよびトウモロコシの加工品の調製作業の写真記録を、それぞれ付図1および付図2に示す。これらの供試試料の調製は、試験計画書に従い適切に実施された。全ての試料は、保存せずに速やかに分析した。

10.3. 残存ガスの排気条件の影響（小課題-1）

10.3.1. 排気流量の影響

残存ガスの排気流量を1, 2, 5 L/minとした場合の排気1時間後の試料中の臭化メチル残留濃度の分析結果を表4-1に、排気流量1 L/minでの残留値に対する相対濃度のプロットを図3に示す。コムギ中の臭化メチル残留濃度は、排気流量1 L/minでは13.6 mg/kgであったが、排気流量の増大に伴い残留濃度は低下し、排気流量5 L/minでは10.4 mg/kgであった。排気流量1 L/minを5 L/minとした場合の残留濃度の低減効果は24%であった。ダイズ中の臭化メチル残留濃度は、排気流量1 L/minでは5.13 mg/kgであったが、排気流量の増大に伴い残留濃度は低下し、排気流量5 L/minでは1.67 mg/kgであった。排気流量1 L/minを5 L/minとした場合の残留濃度の低減効果は67%であった。トウモロコシ中の臭化メチル残留濃度は、排気流量1 L/minで13.2 mg/kg、排気流量2 L/minでは16.1 mg/kgとなり、排気流量5 L/minでは11.1 mg/kgとなった。排気流量1 L/minを5 L/minとした場合の残留濃度の低減効果は16%であった。なお、作物別の排気流量の増

大に伴う低減効果は、ダイズ>コムギ>トウモロコシの順であった。

全体として、排気流量を大きくすることに伴いくん蒸試料中の臭化メチル残留濃度が低下する傾向が確認されたが、ダイズでの低減効果に比較して、コムギおよびトウモロコシにおける低減効果は緩やかであった。

10.3.2. 排気時間の影響

残存ガスの排気流量を 2 L/min とし、排気 0.5, 1, 2, 4, 24 時間後とした場合の臭化メチル残留濃度の分析結果を表 4-2 に、排気 1 時間の残留値に対する相対濃度のプロットを図 4 に示す。コムギ中の臭化メチル残留濃度は、排気 1 時間後は 10.8 または 13.2 mg/kg であり、排気 24 時間後の残留濃度は 0.86 mg/kg であった。排気時間を 1 時間から 24 時間とした場合の残留濃度の低減効果は 93% であった。ダイズ中の臭化メチル残留濃度は、排気 1 時間後は 1.80 または 4.61 mg/kg であり、排気 24 時間後の残留濃度は 2.19 mg/kg であった。排気時間を 1 時間から 24 時間とした場合の残留濃度の低減効果は 52% であった。トウモロコシ中の臭化メチル残留濃度は、排気 1 時間後は 22.0 または 27.5 mg/kg であり、排気 24 時間後の残留濃度は 9.79 mg/kg であった。排気時間を 1 時間から 24 時間とした場合の残留濃度の低減効果は 64% であった。なお、作物別の排気時間の延長に伴う低減効果は、コムギ>トウモロコシ>ダイズの順であり、排気流量の増大に伴う低減効果と異なる傾向であった。

コムギおよびダイズでの調査結果では、短時間での排気時間の延長効果が不明瞭であったが、全体として排気時間の延長に伴いくん蒸試料中の臭化メチル残留濃度が低下する傾向が確認された。そして、前述の排気流量を大きくした場合の臭化メチル残留濃度の低減効果と比較して、排気時間を長くすることによる低減効果の方が高いと推察された。

10.4. 飼料加工の影響 (小課題-2)

10.4.1. 圧搾加工

ダイズでの飼料加工工程での臭化メチル濃度の分析結果を表 5 に示す。出発原料であるくん蒸ダイズ中の臭化メチル残留濃度は 0.14~0.25 mg/kg の範囲であった。そして、圧搾工程を経た飼料となる搾り粕中の残留濃度は全て定量限界未満 (<0.01 mg/kg) であった。ダイズ飼料の圧搾工程での最終的な加工係数は、<0.05 であった。

搾り粕試料をヘキサン抽出した抽出粕中の臭化メチル濃度は定量限界未満であった。なお、抽出粕の分析は、飼料となる搾り粕中に臭化メチルが残留した場合に、その要因を解析するために実施した分析である。

10.4.2. 粉砕および圧ペン加工

トウモロコシでの飼料加工工程での臭化メチル濃度の分析結果を表 6 に示す。出発原料であるくん蒸トウモロコシ中の臭化メチル残留濃度は 0.98~1.69 mg/kg の範囲であった。

粉碎したトウモロコシ加工試料中の臭化メチル残留濃度は 0.06~0.15 mg/kg であった。また、圧ペンしたトウモロコシ加工試料中の臭化メチル残留濃度は、全て定量限界未満 (<0.01 mg/kg) となった。粉碎および圧ペンによる各工程での最終的な加工係数は、それぞれ 0.07 および <0.01 であった。

11. まとめ

小課題-1 の排気条件の影響調査における研究成果から、くん蒸後のガスの排気流量を大きくし、排気時間を長くすることにより、くん蒸に伴う臭化メチル残留量を低減できる可能性が示唆された。ただし、当該調査の最善の排気条件においても 3 種いずれの飼料中でも相当濃度の臭化メチルの残留が認められた。また、本知見に基づく実くん蒸現場での改善には、くん蒸サイロにおける排気設備上（排気能力）の限界があること、排気時間の延長が流通遅延を招くおそれがあることを考慮する必要がある。なお、本年度の調査結果では、特に短い排気時間での残留量の低減効果が不明瞭であったことから、当該実験条件での再現性に留意する必要がある。

小課題-2 の飼料加工の影響調査における研究成果から、ダイズおよびトウモロコシでの代表的な飼料加工工程である圧搾および圧ペンにより、臭化メチルくん蒸に伴う残留量は大幅に低減し、0.01 mg/kg 未満に低減されることが確認された。この結果から、飼料中に残留する臭化メチルは加工工程を経ることで、より速やかに低減されることが明らかとなった。なお、トウモロコシにおける粉碎工程では、臭化メチルが残留する可能性が示唆されたが、本年度調査での粉碎は、飼料の飛散防止を回避するため手動式の簡易粉碎機を使用したため、実際の飼料製造工場における機械的な粉碎工程よりも残留量の低減効果が低い条件であった可能性がある。

12. 参考資料

- 1) 令和 3 年度 安全な農畜水産物安定供給のための包括的レギュラトリーサイエンス研究推進委託事業 短期課題解決型研究「臭化メチルの代替の消毒方法の確立および安全性の確保（臭化メチルの安全性の向上に係る研究）」課題番号（e-Rad システム課題 ID）：20330843、年間事業報告書（残留農薬研究所，試験番号：IET 21-1016）
- 2) 日本食品成分表 2022 八訂（医歯薬出版株式会社，東京都）

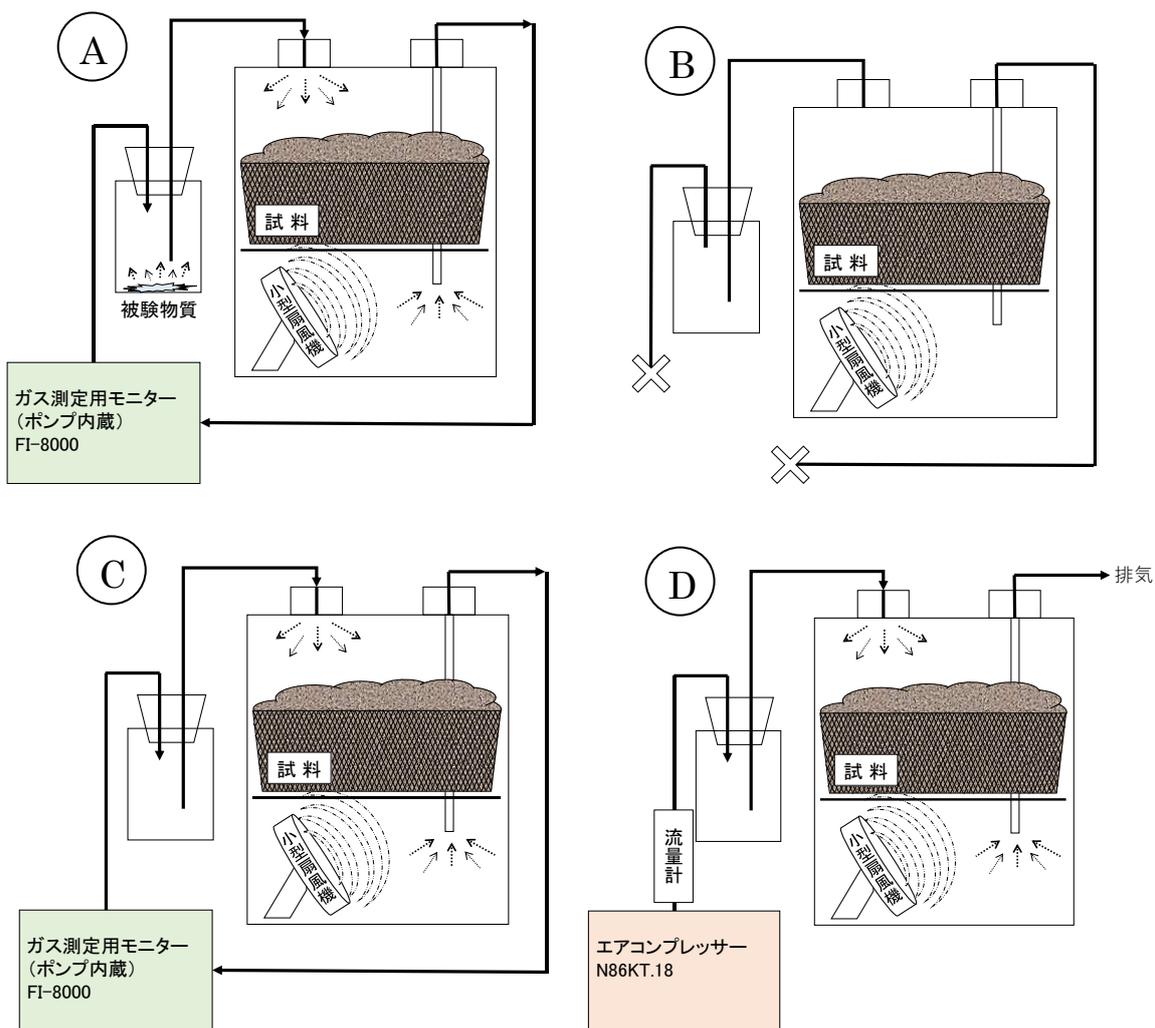


図 1. くん蒸モデル装置の工程別模式図 (小課題-1, 排気条件の影響調査)
A: 被験物質の施用工程, B: くん蒸工程, C: ガス濃度測定工程, D: 排気工程

乾物試料

- ↓ 20.0 g を遠心管に採取
- ↓ +メタノール／水 (8:2, v/v) 混液 40 mL
- ↓ +内部標準物質溶液 (ヨウ化メチル 0.2 $\mu\text{L/L}$) 1 mL
- ↓ 30 秒～1 分間磨砕抽出
- ↓ 遠心分離 (5000 $\times g$, -5°C , 15 分間)
- ↓ 上澄み 5 mL をヘッドスペース用バイアルに封入

定量 (HS-GC-ECD)

※ 全て氷浴中で操作し、抽出溶媒は -30°C 以下に予冷して使用

図 2. 分析法のフローシート

臭化メチルの迅速分析法 (HS-GC-ECD 法)

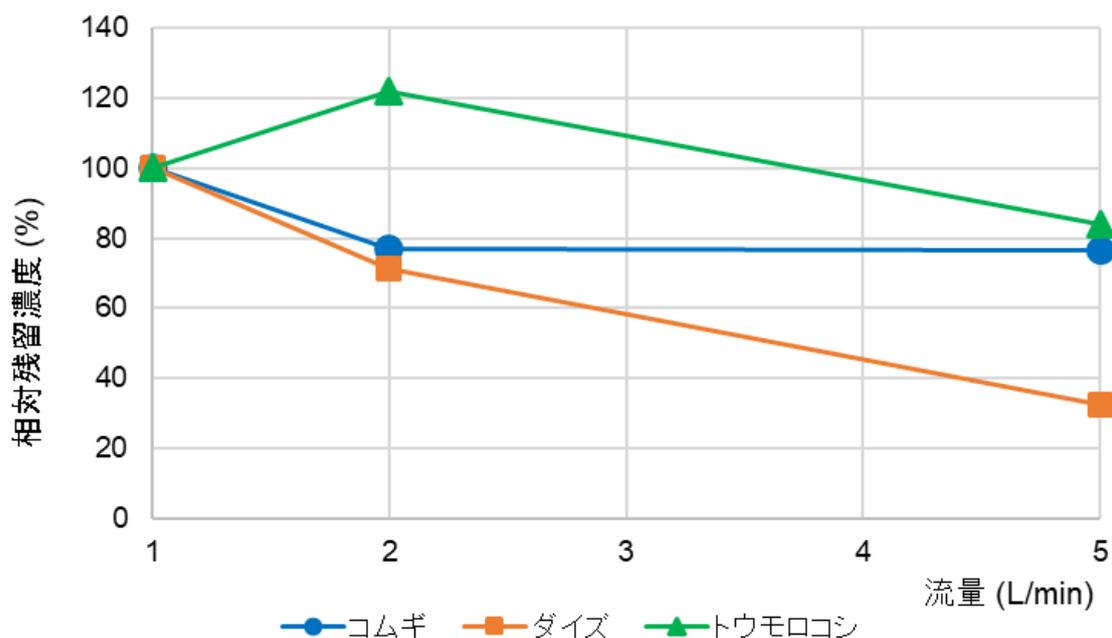


図 3. 臭化メチル残留濃度に対する残存ガス排気流量の影響
(排気流量 1 L/min に対する相対値)

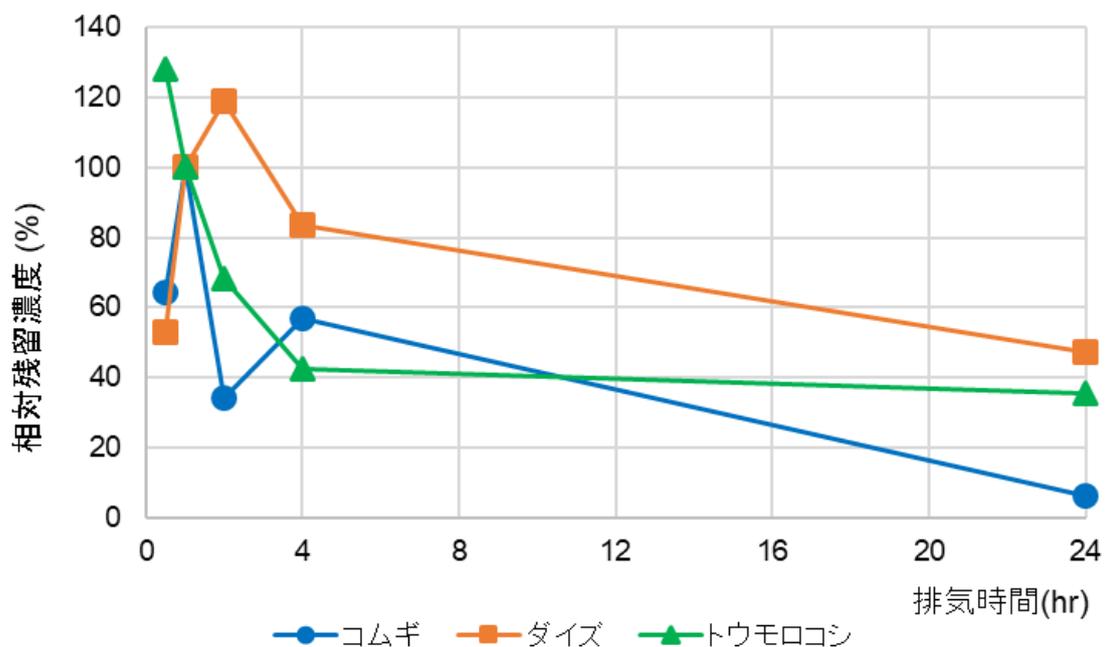


図 4. 臭化メチル残留濃度に対する残存ガス排気時間の影響
(排気 1 時間に対する相対値)

表 1. 検討対象農産品の情報

表 1-1. 安全性の高い消毒方法の確立

農産品	産地	品種等
コムギ	長野県	ゆめかおり
	青森県	キタカミコムギ
ダイズ	北海道	とよまさり (大粒種)
トウモロコシ	北海道	メーズ (小粒種)

インターネットによる通信販売で入手。

表 1-2. 飼料製造工程における残留量の減衰に係る研究

農産品	産地	品種等
ダイズ	北海道	スズマル (小粒種)
	宮城県	ミヤギシロメ (大粒種)
トウモロコシ	インド産	メーズ (小粒種)
	アメリカ産	品種不明 (大粒種)

小売店またはインターネットによる通信販売で入手。

表 2. 排気条件の影響調査におけるくん蒸中の温湿度とガス濃度の測定結果

表 2-1. コムギくん蒸時 (排気流量の比較試料)

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>流量 1 L/min</u>							
温度 (°C)	18.2	18.4	18.6	20.0	21.4	17.4	19.0
湿度 (%)	43	44	45	46	47	45	45
ガス濃度 (g/m ³)	42.6	38.2	36.6	35.2	32.6	26.4	737
<u>流量 2 L/min</u>							
温度 (°C)	18.1	18.3	18.5	20.0	21.3	16.9	18.9
湿度 (%)	41	42	42	42	44	42	42
ガス濃度 (g/m ³)	30.0	26.4	23.4	22.8	22.4	18.6	505
<u>流量 5 L/min</u>							
温度 (°C)	18.2	18.3	18.5	19.1	21.2	17.2	18.8
湿度 (%)	43	44	45	46	47	44	45
ガス濃度 (g/m ³)	35.0	20.6	28.4	25.6	25.0	17.2	535

くん蒸日：2022/12/08

表 2-2. ダイズくん蒸時 (排気流量の比較試料)

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>流量 1 L/min</u>							
温度 (°C)	21.2	21.5	21.5	21.5	21.6	21.6	21.5
湿度 (%)	69	69	69	70	70	71	70
ガス濃度 (g/m ³)	38.2	36.0	34.2	32.6	30.2	21.2	654
<u>流量 2 L/min</u>							
温度 (°C)	20.9	21.0	20.9	20.6	20.4	19.9	20.6
湿度 (%)	66	67	68	69	69	70	68
ガス濃度 (g/m ³)	40.4	38.0	35.6	33.0	30.4	20.6	654
<u>流量 5 L/min</u>							
温度 (°C)	21.0	21.1	21.3	21.4	21.6	20.2	21.1
湿度 (%)	67	68	68	67	70	71	69
ガス濃度 (g/m ³)	23.6	21.2	20.4	19.6	17.4	8.2	344

くん蒸日：2022/09/28

表 2-3. トウモロコシくん蒸時 (排気流量の比較試料)

	測定時間 (h)						平均温湿度 CT 値 (g・h/m ³)
	0.17	0.5	1	3	6	24	
<u>流量 1 L/min</u>							
温度 (°C)	21.1	21.1	21.1	21.0	21.5	20.6	21.1
湿度 (%)	72	72	73	72	72	73	72
ガス濃度 (g/m ³)	35.6	32.4	20.4	27.6	22.4	14.4	491
<u>流量 2 L/min</u>							
温度 (°C)	21.3	21.7	21.3	21.5	21.5	21.6	21.5
湿度 (%)	72	73	73	73	74	73	73
ガス濃度 (g/m ³)	39.0	36.0	33.6	29.4	25.6	18.6	573
<u>流量 5 L/min</u>							
温度 (°C)	21.2	21.2	21.1	21.2	21.3	20.9	21.2
湿度 (%)	70	70	71	71	71	73	71
ガス濃度 (g/m ³)	31.0	28.2	25.4	24.0	21.0	14.2	457

くん蒸日 : 2022/09/12

表 2-4. コムギくん蒸時 (排気時間の比較試料)

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>排気時間 0.5 時間</u>							
温度 (°C)	12.2	13.3	15.2	18.7	20.6	16.3	16.1
湿度 (%)	46	45	43	48	51	46	47
ガス濃度 (g/m ³)	39.6	38.0	35.4	31.8	27.6	16.4	584
<u>排気時間 1 時間</u>							
温度 (°C)	13.8	14.4	15.5	20.0	20.0	18.9	17.1
湿度 (%)	38	42	42	51	51	49	46
ガス濃度 (g/m ³)	38.2	37.0	34.2	32.2	29.4	22.8	659
<u>排気時間 2 時間</u>							
温度 (°C)	12.2	13.3	15.2	18.7	20.6	16.3	16.1
湿度 (%)	46	45	43	48	51	46	47
ガス濃度 (g/m ³)	36.9	38.0	35.4	31.8	27.6	16.4	584

くん蒸日：2023/01/12

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>排気時間 1 時間</u>							
温度 (°C)	19.2	19.2	19.0	18.9	19.2	17.7	18.9
湿度 (%)	46	47	47	47	47	43	46
ガス濃度 (g/m ³)	37.0	35.6	35.2	34.8	29.4	22.2	660
<u>排気時間 4 時間</u>							
温度 (°C)	19.7	19.7	19.8	19.2	19.5	17.1	19.2
湿度 (%)	38	41	42	45	44	40	42
ガス濃度 (g/m ³)	36.0	32.8	32.0	30.8	28.4	22.2	635
<u>排気時間 24 時間</u>							
温度 (°C)	18.6	18.5	18.3	19.0	20.1	19.2	19.0
湿度 (%)	42	44	45	45	46	41	44
ガス濃度 (g/m ³)	29.6	27.0	24.2	20.6	19.0	13.2	416

くん蒸日：2022/12/06 (排気時間 1 および 4 時間), 2022/12/05 (排気時間 24 時間)

表 2-5. ダイズくん蒸時 (排気時間の比較試料)

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>排気時間 0.5 時間</u>							
温度 (°C)	16.0	17.3	17.3	17.3	21.0	18.8	18.0
湿度 (%)	63	67	67	67	66	59	65
ガス濃度 (g/m ³)	37.2	32.4	31.2	30.4	27.8	22.8	632
<u>排気時間 1 時間</u>							
温度 (°C)	15.8	17.2	17.2	17.2	21.2	19.0	17.9
湿度 (%)	64	68	68	68	67	64	67
ガス濃度 (g/m ³)	36.6	34.2	30.0	29.0	28.2	20.4	610
<u>排気時間 2 時間</u>							
温度 (°C)	16.0	17.3	18.0	21.2	21.2	19.3	18.8
湿度 (%)	54	69	69	69	69	61	65
ガス濃度 (g/m ³)	34.0	23.4	23.0	22.4	20.2	15.2	449

くん蒸日：2023/01/19

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>排気時間 1 時間</u>							
温度 (°C)	20.7	20.0	20.7	18.2	17.7	17.8	19.2
湿度 (%)	61	70	70	73	73	63	68
ガス濃度 (g/m ³)	41.8	40.2	38.2	34.0	32.4	18.6	664
<u>排気時間 4 時間</u>							
温度 (°C)	16.4	19.6	17.8	19.1	18.2	18.2	17.8
湿度 (%)	69	70	70	71	75	74	72
ガス濃度 (g/m ³)	33.8	32.8	30.6	28.8	22.4	12.6	478
<u>排気時間 24 時間</u>							
温度 (°C)	13.6	14.2	15.2	18.3	22.4	19.3	17.2
湿度 (%)	66	67	67	70	71	61	67
ガス濃度 (g/m ³)	44.0	40.4	39.4	35.4	31.2	25.0	715

くん蒸日：2023/01/17 (排気時間 1 および 4 時間), 2023/01/16 (排気時間 24 時間)

表 2-6. トウモロコシくん蒸時 (排気時間の比較試料)

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>排気時間 0.5 時間</u>							
温度 (°C)	22.5	22.4	22.4	22.8	22.3	21.1	22.3
湿度 (%)	69	69	69	68	68	70	69
ガス濃度 (g/m ³)	41.6	38.4	37.0	32.0	27.6	22.8	644
<u>排気時間 1 時間</u>							
温度 (°C)	22.1	22.3	22.2	23.0	22.6	21.8	22.3
湿度 (%)	74	73	72	70	70	70	72
ガス濃度 (g/m ³)	40.6	40.0	38.0	35.6	29.6	23.8	685
<u>排気時間 2 時間</u>							
温度 (°C)	22.2	22.1	22.0	23.2	21.6	22.1	22.2
湿度 (%)	71	70	69	65	65	66	68
ガス濃度 (g/m ³)	44.2	41.4	38.4	33.0	27.2	22.6	644

くん蒸日：2022/09/01

	測定時間 (h)						平均温湿度
	0.17	0.5	1	3	6	24	CT 値 (g・h/m ³)
<u>排気時間 1 時間</u>							
温度 (°C)	18.9	19.0	20.5	19.6	19.5	17.3	19.1
湿度 (%)	47	50	51	54	52	49	51
ガス濃度 (g/m ³)	37.8	35.4	32.8	28.0	26.0	12.6	518
<u>排気時間 4 時間</u>							
温度 (°C)	17.5	18.0	15.5	19.3	19.5	13.6	17.2
湿度 (%)	41	45	48	49	50	41	46
ガス濃度 (g/m ³)	38.0	36.2	33.0	28.2	25.4	19.4	574
<u>排気時間 24 時間</u>							
温度 (°C)	12.2	13.4	15.6	18.5	18.5	16.0	15.7
湿度 (%)	43	43	43	51	51	46	46
ガス濃度 (g/m ³)	36.8	35.8	34.6	32.4	30.2	18.4	628

くん蒸日：2023/01/24 (排気時間 1 および 4 時間), 2023/01/23 (排気時間 24 時間)

表 3. くん蒸中の温湿度とガス濃度の測定結果

表 3-1. 小粒ダイズ

くん蒸日：2022/10/17

20221017 3回目 北海道産大豆 圧搾処理及び抽出処理 (各2反復)

反復	品目	産地	くん蒸箱 (L)	重量 (g)	収容比 (t/m ³)	薬量 (g/m ³)	温度 (°C)	時間 (h)	投薬量 (mL)	臭化メチルくん蒸	0min	15min	1h	4h	24h	CT値
1	大豆 スズマル (小粒)	北海道	12.2	1220.5	0.1	50	20	24	154	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	1099.3
										庫内温度 (°C)	20.0	20.0	20.0	19.9	19.9	
										庫内湿度 (%)	70	70	70	70	72	
										庫内濃度 (mg/L)	—	54.6	52.2	48.9	41.8	
2	大豆 スズマル (小粒)	北海道	12.2	1220.8	0.1	50	20	24	154	時刻	10:05	10:20	11:05	14:05	10:05	1096.4
										庫内温度 (°C)	20.0	20.0	20.0	19.9	19.9	
										庫内湿度 (%)	71	71	71	71	73	
										庫内濃度 (mg/L)	—	54.2	52.9	48.8	41.6	
くん蒸室	—	—	—	—	—	—	—	—	—	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	
										庫内温度 (°C)	18.2	18.1	19.3	19.2	18.3	
										庫内湿度 (%)	74.7	80.3	77.7	92.5	87.7	

北海道産大豆くん蒸試験 (2反復)
 くん蒸条件：50g/m³、24時間、20°C、収容比0.1、排気時間：1時間、排気風量：1ℓ/min
 加工処理：圧搾処理及び抽出処理用圧搾処理
 送付日：未くん蒸、くん蒸処理及び加工処理ともくん蒸終了当日。
 送付内容：(各2反復)
 ①対照区：未くん蒸300g
 ②くん蒸区：くん蒸各400g、くん蒸圧搾処理各400g、くん蒸抽出処理用圧搾処理 各400g 計3区×2反復=6区
 送付方法：常温宅急便、梱包方法：紙袋に入れ、カートンボックス梱包で送付。
 貨物到着日 (全てくん蒸翌日)

送付サンプル量 (g)	①	②
圧搾のみ	400.2	401.9
圧搾前：		
圧搾のみ	350.7	352.2
圧搾後：		
抽出処理用	401.5	401.2
圧搾前：		
抽出処理用	353.1	354.3
圧搾後：		
くん蒸のみ：	420.8	419.2
無処理区：	300.3	302.8

表 3-2. 大粒ダイズ

反復	20221024	4回目	宮城県産大豆 圧搾処理及び抽出処理 (各2反復)	品目	産地	くん蒸箱 (L)	重量 (g)	収容比 (t/m ³)	薬量 (g/m ³)	温度 (°C)	時間 (h)	投薬量 (mL)	くん蒸日: 2022/10/24					CT値
													臭化メチルくん蒸	0min	15min	1h	4h	
1	大豆 ミヤギシロメ (大粒)	宮城県	12.2	1220.6	0.1	50	20	24	154	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	1098.2		
										庫内温度 (°C)	20.1	20.2	20.2	20.1	20.5			
										庫内湿度 (%)	66	66	66	67	69			
										庫内濃度 (mg/L)	—	55.8	54.3	50.2	39.8			
2	大豆 ミヤギシロメ (大粒)	宮城県	12.2	1220.8	0.1	50	20	24	154	時刻	10:05	10:20	11:05	14:05	10:05	1082.8		
										庫内温度 (°C)	20.0	20.0	20.0	19.8	20.3			
										庫内湿度 (%)	66	66	67	67	69			
										庫内濃度 (mg/L)	—	54.8	52.9	49.2	39.8			
くん蒸室	—	—	—	—	—	—	—	—	—	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	1082.8		
										庫内温度 (°C)	19.2	18.9	19.2	18.7	19.1			
										庫内湿度 (%)	55.0	63.8	59.9	60.1	49.6			

送付サンプル量 (g)	①	②
圧搾のみ	400.7	400.8
抽出処理用 圧搾前:	344.3	341.4
抽出処理用 圧搾後:	400.2	400.4
抽出処理用 圧搾前:	350.3	350.1
抽出処理用 圧搾後:	415.5	415.0
くん蒸のみ:	300.6	300.4
無処理区:		

北海道産大豆くん蒸試験 (2反復)
 くん蒸条件: 50g/m³、24時間、20°C、収容比0.1、排気時間: 1時間、排気風量: 1t/min
 加工処理: 圧搾処理及び抽出処理用圧搾処理
 送付日: 未くん蒸、くん蒸処理及び加工処理ともくん蒸終了当日。
 送付内容: (各2反復)
 ①対照区: 未くん蒸 300g
 ②くん蒸区: くん蒸各400g、くん蒸圧搾処理各400g、くん蒸抽出処理用圧搾処理各400g 計3区×2反復=6区
 送付方法: 常温宅急便、梱包方法: 紙袋に入れ、カートンボックス梱包で送付。
 貨物到着日 (全てくん蒸翌日)

表 3-3. 小粒トウモロコシ

20221003 1回目		インド産トウモロコシ 粉砕処理及び圧ベン処理 (各2反復)										くん蒸日: 2022/10/03				
反復	品目	産地	くん蒸箱 (L)	重量 (g)	収容比 (t/m ³)	薬量 (g/m ³)	温度 (°C)	時間 (h)	投薬量 (mL)	臭化メチルくん蒸	0min	15min	1h	4h	24h	CT値
1	トウモロコシ (小粒)	インド	12.2	1220.6	0.1	50	20	24	154	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	/
										庫内温度 (°C)	19.6	20.6	19.5	19.8	20.2	
										庫内湿度 (%)	67.0	64.0	63.0	62.0	62.0	
2	トウモロコシ (小粒)	インド	12.2	1220.7	0.1	50	20	24	154	時刻	10:05	10:20	11:05	14:05	10:05	/
										庫内温度 (°C)	19.8	20.6	19.5	19.7	20.1	
										庫内湿度 (%)	67.0	63.0	63.0	63.0	62.0	
くん蒸室	—	—	—	—	—	—	—	—	—	時刻	—	53.0	48.7	43.3	34.1	949.6
										庫内濃度 (mg/L)	—	53.0	48.7	43.3	34.1	
										時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	
										庫内温度 (°C)	16.6	14.6	19.5	19.6	18.6	
										庫内湿度 (%)	74.2	58.4	68.5	73.6	64.6	

送付サンプル量 (g)	①	②
破砕:	400.8	400.7
圧ベン:	401.3	400.6
圧ベン後:	638	653
くん蒸のみ:	411.6	413.4
無処理区:	301.1	301.2

インド産トウモロコシくん蒸試験 (2反復)
 くん蒸条件: 50g/ml、24時間、20°C、収容比0.1、排気時間: 1時間、排気風量: 1ℓ/min
 加工処理: 粉砕処理及び圧ベン処理
 送付日: 未くん蒸、くん蒸処理及び加工処理ともくん蒸終了当日。
 送付内容: (各2反復)
 ①対照区: 未くん蒸 300g
 ②くん蒸区: くん蒸各400g、くん蒸粉砕処理各400g、くん蒸圧ベン処理各400g 計4区×2反復=8区
 送付方法: 常温宅急便、梱包方法: 紙袋に入れ、吸水シートで包み、カートンボックス梱包で送付。
 貨物到着日 (全てくん蒸翌日)

表 3-4. 大粒トウモロコシ

反復	品目	産地	くん蒸箱 (L)	重量 (g)	収容比 (t/m ³)	薬量 (g/m ³)	温度 (°C)	時間 (h)	投薬量 (mL)	臭化メチルくん蒸	0min	15min	1h	4h	24h	CT値
											時刻	時刻	時刻	時刻	時刻	
1	トウモロコシ (大粒)	アメリカ	12.2	1220.9	0.1	50	20	24	154	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	
										庫内温度 (°C)	20.2	20.1	19.9	19.9	20.3	
										庫内湿度 (%)	68	68	68	68	70	
2	トウモロコシ (大粒)	アメリカ	12.2	1220.3	0.1	50	20	24	154	時刻	10:05	10:20	11:05	14:05	10:05	
										庫内温度 (°C)	20.1	20.0	19.8	19.8	20.2	
										庫内湿度 (%)	68	68	68	68	69	
くん蒸室	—	—	—	—	—	—	—	—	—	時刻	10:00	10:15	11:00	14:00	10:00	
										庫内温度 (°C)	19.3	19.1	19.3	17.3	18.4	
										庫内湿度 (%)	72.0	72.4	64.0	76.6	71.6	

送付サンプル量 (g)	①	②
破砕:	401.1	401.2
庄ベン:	401.6	400.8
庄ベン後:	537.4	585.4
くん蒸のみ:	420.8	421.0
無処理区:	301.4	301.6

アメリカ産トウモロコシくん蒸試験 (2反復) くん蒸条件: 50g/ml、24時間、20°C、収容比0.1、排気時間: 1時間、排気風量: 1l/min 加工処理: 粉砕処理及び庄ベン処理 送付日: 未くん蒸、くん蒸処理及び加工処理ともくん蒸終了当日。 送付内容: (各2反復) ①対照区: 未くん蒸 300g ②くん蒸区: くん蒸各400g、くん蒸粉砕処理各400g、くん蒸庄ベン処理各400g 計4区×2反復=8区 送付方法: 常温宅急便、梱包方法: 紙袋に入れ、吸水シートで包み、カートンボックス梱包で送付。 貨物到着日 (全てくん蒸翌日)

表 4. 排気条件の影響調査における分析結果

表 4-1. 排気流量の比較試料

試料 排気流量	分析値 (mg/kg)				R ^a	平均値	相対 濃度 ^b
	①	②	③	④			
コムギ							
1 L/min	14.9,	12.4	—	—	2.5 (18)	13.6	100
2 L/min	10.8,	10.2	—	—	0.6 (6)	10.5	77
5 L/min	10.6,	10.1	—	—	0.5 (5)	10.4	76
ダイズ							
1 L/min	6.02,	5.29,	5.16,	4.03	1.99 (16)	5.13	100
2 L/min	5.45,	3.93,	3.08,	2.18	3.27 (38)	3.66	71
5 L/min	2.41,	1.63,	1.40,	1.24	1.17 (31)	1.67	33
トウモロコシ							
1 L/min	14.6,	13.4,	13.0,	11.9	2.7 (8)	13.2	100
2 L/min	18.2,	17.1,	16.5,	12.4	5.8 (16)	16.1	122
5 L/min	12.0,	11.1,	10.9,	10.4	1.6 (6)	11.1	84

備考：試料はくん蒸終了後，保存せずに直ちに分析

^a 最大値と最小値の差，（ ）内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した，コムギの場合は変動係数（%），ダイズおよびトウモロコシの場合は標準偏差（%）を示す

$$\text{変動係数} = (\text{分析値の差} / \text{平均値}) \times 100$$

^b 排気流量 1 L/min の試料濃度を 100 とした相対濃度（%）

表 4-2. 排気時間の比較試料

試料 排気時間	分析値 (mg/kg)				R ^a	平均値	相対 濃度 ^b
	①	②	③	④			
コムギ (くん蒸日 : 2023/01/12)							
0.5 時間	7.31,	6.63	—	—	0.68 (10)	6.97	65
1 時間	11.3,	10.3	—	—	1.0 (9)	10.8	100
2 時間	3.74,	3.69	—	—	0.05 (1)	3.72	34
コムギ (くん蒸日 : 2022/12/05~2022/12/06)							
1 時間	13.2,	13.2	—	—	0.0 (0)	13.2	100
4 時間	7.87,	7.18	—	—	0.69 (9)	7.52	57
24 時間	0.90,	0.82	—	—	0.08 (9)	0.86	7
ダイズ (くん蒸日 : 2023/01/19)							
0.5 時間	1.20,	1.03,	0.97,	0.58	0.62 (28)	0.95	53
1 時間	2.52 ^c ,	1.64,	1.54,	1.49	1.03 (27)	1.80	100
2 時間	2.93,	2.32,	2.09,	1.21	1.72 (33)	2.14	119
ダイズ (くん蒸日 : 2023/01/16~2023/01/17)							
1 時間	8.81,	4.80,	2.61,	2.23	6.58 (65)	4.61	100
4 時間	5.36,	4.48,	2.80,	2.74	2.62 (34)	3.85	84
24 時間	3.48,	2.40,	1.51,	1.35	2.13 (45)	2.19	48
トウモロコシ (くん蒸日 : 2022/09/01)							
0.5 時間	31.3,	27.8,	27.0,	26.6	4.7 (8)	28.2	128
1 時間	23.8,	22.3,	21.4,	20.5	3.3 (7)	22.0	100
2 時間	16.0,	14.9,	14.6,	14.3	1.7 (5)	15.0	68
トウモロコシ (くん蒸日 : 2023/01/23~2023/01/24)							
1 時間	29.7,	28.4,	26.4,	25.4	4.3 (7)	27.5	100
4 時間	12.5,	12.2,	11.8,	10.5	2.0 (7)	11.7	43
24 時間	10.4,	9.94,	9.58,	9.27	1.13 (5)	9.79	36

備考：試料はくん蒸終了後、保存せずに直ちに分析

^a 最大値と最小値の差，() 内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した，コムギの場合は変動係数 (%)，ダイズおよびトウモロコシの場合は標準偏差 (%) を示す

変動係数 = (分析値の差 / 平均値) × 100

^b 同日に分析した排気時間 1 時間の試料濃度を 100 とした相対濃度 (%)

^c グラップズ検定では外れ値となる結果

表 5. ダイズ飼料加工品の分析結果

産地 試料	分析値 (mg/kg)					R ^a	平均値	加工 係数 ^b
	①	②	③	④				
北海道								
未くん蒸	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	—	
第 1 試行								
加工前	0.32,	0.25,	0.23,	0.20	0.12 (20)	0.25	1.00	
搾り粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.04	
抽出粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.04	
第 2 試行								
加工前	0.35,	0.34,	0.12,	0.04	0.31 (74)	0.21	1.00	
搾り粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.05	
抽出粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.05	
宮城県								
未くん蒸	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	—	
第 1 試行								
加工前	0.29,	0.29,	0.23,	0.06	0.23 (50)	0.22	1.00	
搾り粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.05	
抽出粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.05	
第 2 試行								
加工前	0.19,	0.16,	0.14,	0.05	0.14	0.14	1.00	
搾り粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.07	
抽出粕	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.07	

備考：抽出粕は受領日に搾り粕から作製し，一晚乾燥させ翌日に分析

その他の試料は受領後，保存せずに直ちに分析

^a 最大値と最小値の差

() 内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した相対標準偏差 (%)

^b 加工係数= 加工後試料中の残留濃度/加工前試料 (原料) 中の残留濃度

表 6. トウモロコシ飼料加工品の分析結果

産地 試料	分析値 (mg/kg)				R ^a	平均値	加工 係数 ^b
	①	②	③	④			
インド							
未くん蒸	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	—
第 1 試行							
加工前	1.51,	1.49,	1.35,	1.18	0.33 (11)	1.38	1.00
粉砕	0.10,	0.09,	0.09,	0.07	0.03	0.09	0.07
圧ペン	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.01
第 2 試行							
加工前	1.07,	1.06,	1.05,	0.79 ^c	0.28 (14)	0.99	1.00
粉砕	0.09,	0.06,	0.05,	0.05	0.04	0.06	0.06
圧ペン	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.01
アメリカ							
未くん蒸	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	—
第 1 試行							
加工前	1.51,	1.33,	0.73,	0.33	1.18 (56)	0.98	1.00
粉砕	0.20,	0.17,	0.12,	0.11	0.09	0.15	0.15
圧ペン	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.01
第 2 試行							
加工前	1.96,	1.78,	1.57,	1.43	0.53 (14)	1.69	1.00
粉砕	0.12,	0.12,	0.10,	0.09	0.03	0.11	0.07
圧ペン	<0.01,	<0.01,	<0.01,	<0.01	—	<0.01	<0.01

備考：試料は受領後，保存せずに直ちに分析

^a 最大値と最小値の差

() 内は平均値が定量限界値の 20 倍以上の場合に算出した相対標準偏差 (%)

^b 加工係数= 加工後試料中の残留濃度 / 加工前試料 (原料) 中の残留濃度^c グラップズ検定では外れ値となる結果

付図 1. ダイズ飼料加工の作業写真
付図 1-1. 小粒種

20221017-18RS大豆①スズマル (小粒) 北海道産



無処理区①
バット小:
縦15cm 横21cm



MB処理前①
バット大:
縦31cm 横37cm



MB処理後①



無処理区②



MB処理前②



MB処理後②

付図 1-1. 小粒種 (続き)

20221017-18RS大豆①スズマル (小粒) 北海道産



くん蒸状況



大豆スズマル (小粒)
北海道産



抽出用サンプル
压榨処理後①



抽出用サンプル
压榨処理後②



压榨処理後①



压榨処理後②

付図 1-1. 小粒種 (続き)

20221017-18RS大豆①スズマル (小粒) 北海道産



圧搾処理状況



圧搾処理状況



絞られた大豆油



大豆油回収



圧搾後サンプル



圧搾機
電動圧搾機 TR-397EP
輸入元：株式会社イリイ

付図 1-2. 大粒種

20221024-25RS大豆②ミヤギシロメ (大粒) 宮城県産



無処理区①
バット小:
縦15cm 横21cm



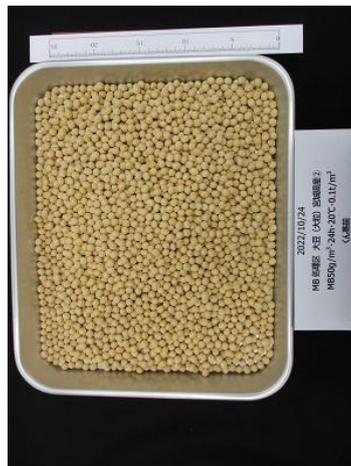
MB処理前①
バット大:
縦31cm 横37cm



MB処理後①



無処理区②



MB処理前②



MB処理後②

付図 1-2. 大粒種 (続き)

20221024-25RS大豆②ミヤギシロメ (大粒) 宮城県産



くん蒸状況



大豆 (大粒) ミヤギシロメ
宮城県産



抽出用サンプル
圧搾処理後①



抽出用サンプル
圧搾処理後②



圧搾処理後①



圧搾処理後②