

臭化メチルくん蒸による3種穀類の残留臭素量

川本 登・楯谷 昭夫・星野 貴博・荘司 宏明*

堺 武志**・木村 茂***

横浜植物防疫所調査課

ま え が き

わが国は、多量の穀類や飼料を海外から輸入しておりこれが植物検査の結果、消毒を必要とする場合は、臭化メチルによるくん蒸が多く行なわれている。一方、FAO/WHO においては、穀類における無機臭素の残留許容量の調査が行なわれ、穀類中の全臭素量の最高許容量が 50 ppm と勧告された。これを受けてわが国においても残留臭素許容量および臭化メチルの安全使用基準作成のため、臭化メチルの検疫くん蒸を実施した穀類中の残留無機臭素量の調査が必要とされた。

本調査は、植物検疫くん蒸が実施された3種穀類および検疫くん蒸で考えられる種々の状況を想定してくん蒸したこむぎ、および市販こむぎ粉について含有する全無機臭素を分析し、とりまとめたものである。

本報告に先立ち、この調査にご指導いただいた当所 森武雄東京支所長に謝意を表する。

分析方法

分析方法は、FAO/WHO が推奨する方法（以下 FAO/WHO 法と略す）に従い、100 g の試料の中から1点約 5 g を分析し、これを3点分析した。この分析方法の精度を確認するため、臭化ナトリウムを用いて回収試験を次のように行なった。臭化ナトリウムの純度は volhard 法によって分析した結果、99.63 % であった。回収試験の方法は、臭化ナトリウムを 110°C で3時間乾燥させ、212 mg を精秤して、水 1 l に溶かし、この溶液 1 ml を市販こむぎ粉 5 g と混合し、FAO/WHO 法で分析した。その結果、102.7 % の回収率を得た。この値は、おおむね妥当な値であると思われる。

I 検疫くん蒸の実施された3種の穀類の残留臭素量

材料および方法

調査対象試料は、こむぎ、とうもろこし、マイロの3種類である。検疫くん蒸における薬量は、被くん蒸物、くん蒸温度、くん蒸時間、くん蒸施設等の種類によって

それぞれ規定されている。本調査では、48時間くん蒸したサイロおよび倉庫の試料を対象とした。分析試料の採取位置は、倉庫では扉より庫内へ約 2 m の位置で、併付の最上段（以下倉庫上と略す）および最下段（以下倉庫下と略す）、サイロでは穀層表面下 30 cm（以下サイロ上と略す）およびホッパー底部の穀層内（以下サイロ下と略す）とした。試料の採取時期は、くん蒸の前日ならびにくん蒸終了後 24 時間とした。採取後の試料は、紙袋に入れ、ガスの脱着を自然に行なわせ、くん蒸後約 1 週間室内に放置し、分析に供した。

結果および考察

こむぎ、とうもろこし、マイロのくん蒸条件および残留臭素量は、第 1, 2, 3 表のとおりである。

くん蒸前の試料の平均臭素量は、こむぎが 7.7 ppm、とうもろこし 11.6 ppm、マイロ 7.6 ppm であった。しかし、とうもろこし、マイロにおいては、かなり高い臭素量が分析された例がある。とうもろこしの No. 3, No. 5, No. 8、マイロの No. 8 ではサイロ上において臭素量が多いが、この原因は、分析試料が栽培環境やその他の条件によって、含有臭素が多量であったか、あるいは輸出国でくん蒸された貨物であったなどが推測される。またマイロの No. 3, No. 5 はサイロ下の試料のみが臭素量が多い。これは前回のくん蒸物残渣の混在した試料を採取したのではないかと推測される。くん蒸後の試料の残留臭素量は、平均値としてこむぎが 25.6 ppm、とうもろこし 43.5 ppm、マイロ 39.6 ppm であった。こむぎの残留臭素量が、とうもろこし、マイロより少ないのは、こむぎの薬量が少なく、またこむぎの臭化メチル収着が、とうもろこし、マイロより少ないことも一因であると思われる。

倉庫くん蒸におけるくん蒸後では、50 ppm を越えた例はなかったが、サイロくん蒸においては、とうもろこし、マイロに数例あった。すなわちくん蒸前の試料にすでに多く含まれていたとうもろこしの No. 3, No. 8、マイロの No. 3, No. 5 はくん蒸後においてさらに増加した。またサイロ下において、くん蒸前に比べてくん蒸後著しく残留臭素が増加した例は、とうもろこし No. 3, No. 4、マイロ No. 7 がある。これらの試料は、吐出口

* 国際課, ** 国内課, *** 東京支所

第1表 こむぎのくん蒸条件および残留臭素量

番 号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均	
くん蒸施設	倉庫	倉庫	倉庫	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ		
薬量 g/m ³	18	15	27	18	18	24	24	29		
ガス拡拌装置	有	無	無	有	有	有	有	有		
穀温 °C	27	27	27	23	18	12	23	8		
試料採取位置	上下	上下	上下	上下	上下	上下	上下	上下		
残存ガス濃度 mg/l	3.4 3.4	2.4 2.6	2.6 2.6	9.4 4.1	5.6 2.0	10.0 0	13.2 0.3	11.8 2.4		
残留臭素量 ppm	くん蒸前 くん蒸後	12.0 10.0 22.7 24.0	2.7 2.8 24.7 20.8	5.8 4.9 17.6 18.9	— — 23.0 25.9	7.9 — 33.1 15.4	— — 26.0 23.5	10.7 12.4 42.1 34.9	7.6 — 31.4 21.4	7.7 25.6

第2表 とうもろこしのくん蒸条件および残留臭素量

番 号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均	
くん蒸施設	倉庫	倉庫	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ		
薬量 g/m ³	17	28	24	24	32	32	39	39		
ガス拡拌装置	有	有	有	有	有	有	有	有		
穀温 °C	29	8	31	27	16	23	11.8	19.8		
試料採取位置	上下	上下	上下	上下	上下	上下	上下	上下		
残存ガス濃度 mg/l	2.9 2.9	4.9 4.9	7.2 11.8	3.5 10.6	6.0 6.6	4.0 7.8	4.0 18.4	7.6 7.8		
残留臭素量 ppm	くん蒸前 くん蒸後	4.4 6.4 42.4 33.8	5.8 6.5 24.0 29.7	33.2 21.3 61.2 80.0	4.1 — 42.5 65.6	15.3 25.8 35.5 35.9	5.2 2.0 47.9 53.3	3.3 2.2 35.0 17.6	26.6 — 34.1 51.5	11.6 43.8

第3表 マイロのくん蒸条件および残留臭素量

番 号	1	2	3	4	5	6	7	8	平均	
くん蒸施設	倉庫	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ	サイロ		
薬量 g/m ³	35	24	24	24	32	32	39	39		
ガス拡拌装置	無	有	有	有	有	有	有	有		
穀温 °C	8.5	24.5	28	28	13.5	19	7.5	17		
試料採取位置	上下	上下	上下	上下	上下	上下	上下	上下		
残存ガス濃度 mg/l	4.6 4.6	4.0 0.2	5.6 7.8	6.5 9.5	4.2 9.1	4.6 13.0	6.7 16.0	5.3 3.9		
残留臭素量 ppm	くん蒸前 くん蒸後	10.2 10.5 26.4 41.8	— — 23.1 12.5	0.9 62.5* 32.4 86.2	1.1 1.7 46.0 18.6	3.3 50.3* 14.8 56.0	11.0 8.0 43.4 36.0	9.6 — 30.8 81.7	15.9 11.3 11.2 29.2	7.6 36.9

(注) * 印を除いて、平均残留臭素量を算出した。

からの高濃度ガスに接触したためではないかと考えられる。このうち、とうもろこし No. 3 は、前述の再くん蒸による臭素含有量増加と合算されたことも考えられる。

II 無循環サイロで検疫くん蒸されたこむぎの残留臭素量

材料および方法

無循環サイロの投薬は、薬量の半量を穀類のサイロへ

の搬入前に先ず投薬し、残りの半量を5等分し、穀類の搬入が1/5に達する度に、1/5ずつ投薬する方法が現在とられている。

くん蒸したこむぎは、オーストリア産クイースランド種である。薬量は49g/m³、48時間くん蒸で、採取位置はサイロ上およびサイロ下である。分析は、くん蒸終了後10～18日目に行なった。

結果および考察

くん蒸条件およびこむぎの残留臭素量の分析値は、第

第4表 無循環サイロくん蒸における小麦の残留臭素量

番号	1	2	3
くん蒸終了時のガス濃度 mg/l	13.2	10.2	13.0
くん蒸終了から分析までの日数	10	14	18
試料採取位置	上 下	上 下	上 下
残留臭素量 ppm	48.0 13.2	47.3 11.4	46.1 16.7

4表のとおりである。第4表によれば、試料を採取した3基のサイロとも穀層表面下の残留臭素量が、ホッパー底部のそれよりもかなり多い。これは、くん蒸中穀類表面に投薬された臭化メチルの拡散、浸透が不十分であったためではないかと思われる。

III 検疫薬量の最高値でくん蒸したこむぎの残留臭素量

材料および方法

こむぎにおける輸入植物検疫要綱にもとづく最高の薬量は北海道の冬季における倉庫の48時間、 $40.5\text{g}/\text{m}^3$ 、およびサイロの24時間、 $64.5\text{g}/\text{m}^3$ である。この薬量、時間の最大値でくん蒸した場合の残留臭素量を知るため、くん蒸びんを使用して調査した。

供試こむぎは、カナダ産マントバ種を用い、収容比0.5になるように内容積30lのくん蒸びんに収容し、 20°C の恒温室において所定時間くん蒸した。臭化メチルの投薬は、アンブルを用いて投薬した。くん蒸終了後、臭化メチルガス濃度を干渉計型ガス検定器で測定したところ、薬量 $40.5\text{g}/\text{m}^3$ 48時間区では $10.8\text{mg}/\text{l}$ 、 $64.5\text{g}/\text{m}^3$ 24時間区では $24.2\text{mg}/\text{l}$ であった。くん蒸後の試料は、室温で放置しガスの自然脱着を行なわせた。

粉、ふすまの分析に際し、粒の含水率が16%になるように水を添加し(テンパリング操作)、1日放置後製粉し粉、粗ふすま、細ふすまに篩別した。分析時期は、粒の $40.5\text{g}/\text{m}^3$ 区は、くん蒸終了後9日目、 $64.5\text{g}/\text{m}^3$ 区は10日目であり、粉、粗ふすま細ふすまの $40.5\text{g}/\text{m}^3$ 区は、11日目、 $64.5\text{g}/\text{m}^3$ は、12日目に行なった。

結果および考察

結果は、第5表のとおりである。本実験は、検疫くん蒸における最高薬量を用いたがこむぎ粒の残留臭素量は、45ppm以下、粉では24ppm以下といずれも50ppm以下であった。また、粉、粗ふすま、細ふすまの分析値の平均と粒の分析値が近似していた。

IV 3回くん蒸を繰り返したこむぎの残留臭素量

材料および方法

輸入穀類がくん蒸消毒されるのは、通常1回であるが

第5表 植物検疫における臭化メチルの最高薬量でくん蒸したこむぎの残留臭素量 (ppm)

	粒	粉	粗ふすま	細ふすま
未くん蒸	3.5	4.3	5.8	3.4
$40.5\text{g}/\text{m}^3$, 48時間区	42.7	23.9	85.7*	31.3
$64.5\text{g}/\text{m}^3$, 24時間区	44.6	22.4*	86.5	31.3

注 *印は、分析点数1点の分析値である。

2回以上のくん蒸をされることも考えられる。すなわち輸出国で保管中くん蒸され、輸入検査で害虫の発見により検疫くん蒸され、さらに検疫くん蒸効果が不十分であった場合は、3回くん蒸を受けることになる。このような最悪条件を想定して、残留臭素量の増加量を調査した。

供試こむぎは、カナダ産マントバ2号を用い、この麻袋入りこむぎを 0.5m^3 のくん蒸箱に収容比0.5で入れた。くん蒸は、単位薬量 $28\text{g}/\text{m}^3$ をアンブルによって投薬し、 20°C で48時間行なった。くん蒸期間中は、ガスの循環を行ないくん蒸終了後はガスの動力排気を1時間行ない、その後くん蒸箱の扉を開放して、ガスの自然脱着を行なわせた。くん蒸は、同じ薬量で3回繰り返したが、第1回くん蒸終了後10日目に第2回くん蒸を、さらに第2回くん蒸終了後10日目に第3回くん蒸を行なった。くん蒸終了時のガス濃度は、干渉計型ガス検定器で測定し、第1回くん蒸では、 $6.7\text{mg}/\text{l}$ 、第2回 $8.0\text{mg}/\text{l}$ 、第3回 $8.8\text{mg}/\text{l}$ であった。分析は、第1回くん蒸終了後3、6、9日目に、また2回および3回くん蒸終了後、9日目にそれぞれ行なった。

結果および考察

試験結果は、第6表のとおりである。第1回くん蒸後の9日間におけるこむぎ粒の残留臭素量の経時変化は見られず、ほぼ一定していた。第2回くん蒸後の残留量は、1回くん蒸に対し約1.7倍、第3回では、さらに増加して約2.2倍となった。

粉の残留臭素量は、3回くん蒸後では、1回くん蒸後の約2.3倍に増加し、粗ふすまでは、約2.2倍に、細ふすまでは、約1.9倍にそれぞれ増加していた。すなわち、粒、粉、粗、細ふすまとも3回くん蒸によって、残留量は約2倍となった。

第6表 3回くん蒸を行なったこむぎの残留臭素量 (ppm)

	粒	粉	粗ふすま	細ふすま
未くん蒸	4.6	5.6	5.5	3.9
第1回くん蒸終了後3日目	22.8			
第1回くん蒸終了後6日目	21.4			
第1回くん蒸終了後9日目	24.8	14.3	51.2	48.7
第2回くん蒸終了後9日目	41.7			
第3回くん蒸終了後9日目	54.0	32.7	110.2	92.7

注 未くん蒸、粒は8点、同粉は5点、第1回くん蒸終了3日目の粒は2点、その他はすべて3点の平均値

市販こむぎ粉中の臭素含有量

市販されているこむぎ粉中に含まれている臭素量を調査するため、代表的な2社のこむぎ粉を分析した。

その結果、臭素量は7.1 ppm および6.7 ppm であった。

総合考察

こむぎによる臭化メチルの収着に関する作用、反応および収着量については、幾多の論文がみられる。LINDGREN (1968) によれば、臭化メチルガスは、物理的な吸着作用と化学的な吸収作用で、被くん蒸物に残留臭素として保持される。吸着された臭化メチルは、通気および被くん蒸物との反応によって急速に減ずるが、吸収された臭化メチルは残留臭素となり、その量は被くん蒸物の化学成分と物理的性状、くん蒸温度、含水量、薬量、くん蒸時間によって異なる。また、WINTERINGHAM ほか (1955) によれば吸収された臭化メチルは、被くん蒸物との反応によって無機臭化物とメチル誘導体を形成する。LINDGREN ほか (1962) は、くん蒸されたこむぎおよびこのこむぎを製粉したこむぎ粉、ふすま、屑、粗粉について残留臭素量を調査したところ、ふすま>屑>こむぎ粉>粗粉の順であると述べている。WINTERINGHAM (1955) は、こむぎに含有するグルテンの80%が臭化メチルの分解に作用し、有機化合物をつくとっている。GIBICH および PEDERSEN (1963) は、残留臭素量と蛋白質および脂肪の含量とは高い相関々係を有するという。こむぎ粉とふすまの粗蛋白質含量は、粉が一番少く、細ふすま、粗ふすまの順で多くなっている。また粗脂肪については、こむぎ粉が一番少なく、細ふすまと粗ふすまが同程度である。本試験の高薬量くん蒸ならびに繰り返しくん蒸の結果、粗ふすま>細ふすま>こむぎ粒>こむぎ粉の順であったが、これら諸研究の成績と良く一致している。

繰り返しくん蒸については、LINDGREN ほか (1962) によれば、2回くん蒸を繰り返すと、1回くん蒸に対し残留臭素量は、60~70%増加すると報告しているが、本試験においても、2回くん蒸では、68%の増加であった。

高濃度薬量については、植物検疫における倉庫、サイロの最高薬量でくん蒸した場合、および無循環サイロにおいてくん蒸した場合のいずれにおいても、こむぎの残留臭素量は、50 ppm 以下であった。

以上植物検疫くん蒸で、残留臭素量が増加すると予想される各種条件において調査したが、いずれも50 ppm 以下であった。わずかに、3回繰り返しくん蒸を行なったこむぎ粒について54 ppm と僅少の超過があったが、實際上、3回くん蒸がほとんど行なわれないことを考え合わせれば、問題はないであろう。

倉庫、サイロで検疫くん蒸を実施したこむぎについても50 ppm を超過した例はなく、また原料の大部分を輸入こむぎから製粉している市販こむぎ粉についても、平均6.9 ppm であった。

これらの結果から、こむぎについては、検疫薬量でくん蒸しても、2回以内のくん蒸であれば、残留臭素量は50 ppm 以下であると思われる。

とうもろこし、マイロの倉庫およびサイロにおける検疫くん蒸においては、採取試料に種々の問題を含んでいたとはいえ、残留臭素量が50 ppm をこえた場合が認められたので、今後その原因についてさらに検討する必要があると考える。

要 約

わが国に輸入される穀類および飼料の一部は、植物検査の結果消毒が必要とされ、臭化メチルによるくん蒸が行なわれている。一方FAO/WHOは、くん蒸された穀類中の全無機臭素量の最高許容濃度を50 ppm と勧告した。

本調査は、検疫くん蒸の実施された3種穀類および検疫くん蒸で考えられる種々の状況を想定しくん蒸したこむぎおよび市販こむぎ粉について、FAO/WHOの推奨した分析方法によって残留臭素量を分析したものである。

1. サイロ、倉庫で検疫くん蒸されたこむぎ、とうもろこし、マイロを採取し、残留臭素量を定量したところ、こむぎでは、25.6 ppm、とうもろこしでは43.5 ppm、マイロでは36.9 ppm であった。こむぎの試料はいずれの場合も50 ppm 以下であったが、とうもろこし、マイロでは50 ppm をこえる試料が数例あった。

2. ガス無循環サイロでくん蒸したこむぎの残留臭素量は、最高48 ppm であった。ガス無循環サイロでは、く

ん蒸方法が異なるためか、穀層表面下の試料は47.1 ppmであったが、ホッパー底部では13.8 ppmと差が認められた。

3. 倉庫、サイロにおける検疫最高薬量を使用して、こむぎをくん蒸したところ、薬量 $40.5 \text{ g/m}^3 \cdot 48$ 時間くん蒸では、42.7 ppm、 $64.5 \text{ g/m}^3 \cdot 24$ 時間くん蒸では、44.6 ppmであった。これらの被くん蒸こむぎを製粉して分析したところ、22~24 ppmであった。

4. くん蒸を3回繰り返したこむぎの残留臭素量は、くん蒸後9日において、1回くん蒸で24.8 ppm、2回で41.7 ppm、3回で54.0 ppmであった。しかしながら、これらのこむぎをそれぞれ製粉して篩別し、粉を分析したところ、1回くん蒸で14.3 ppm、3回で32.7 ppmであった。

5. くん蒸したこむぎを製粉し、こむぎ粉、粗ふすま、細ふすまについて分析したところ、残留臭素量は粗ふすま>細ふすま>こむぎ粉の順であった。これは、粗蛋白質、粗脂肪の含有量の順と同じである。

6. 市販こむぎ粉の含有臭素量は6.9 ppmであった。

7. これらの試験の結果から、臭化メチルによるこむぎのくん蒸では、現行の検疫薬量であれば最高薬量を使用しても、また通常の薬量で2回の繰り返しくん蒸を行なっても、残留臭素量が50 ppmをこえることはないと思われる。

引用文献

- Codex Committee on Pesticide Residues. (1968) Method of Analysis of Pesticide Residues Recommended by the Joint FAO/WHO Meeting on Pesticide Residues. C.C.P.R./68/7
- GIBICH J., and PEDERSEN J.R. (1963) Bromide Levels in Mill Fractions of Unfumigated and Fumigated Wheat. *Cereal Science Today*. **8** (10): 345.
- LINDGREN D.L., GUNTHER F.A. and VINCENT L.E. (1962) Bromine Residues in Wheat and Milled Wheat Fractions Fumigated with Methyl bromide. *J. of Econo. Ent.* **55** (5): 773.
- LINDGREN D.L., SINCLAIR W.B. and VINCENT L.E. (1968) Residues in Raw and Processed Foods Resulting from Post-harvest Insecticidal Treatments. *Residual Rev.* **21**: 1-121.
- WINTERINGHAM F.P.W., HARRISON A., BRIDGES R.G. and BRIDGES P.M. (1955) The Fate of Labelled Insecticide Residues in Food Products. II. The Nature of Methyl Bromide Residues in Fumigated Wheat. *J. Sci. of Food Agric.* **6**: 251.

Summary

Determination of Bromine Residues in Several Imported Cereals Fumigated with Methyl Bromide

Noboru KAWAMOTO, Akio TATEYA, Yoshihiro HOSHINO

Hiroaki SHOJI, Takeshi SAKAI and Shigeru KIMURA

Research Division, Yokohama Plant Protection Station

In the light of the international tolerance of 50 ppm of the total bromine residues in food recommended by FAO/WHO, investigations were made on the bromine residues in several cereals that have been fumigated with methyl bromide in the quarantines, in experimentally fumigated wheat grains and in wheat flour on the market. Throughout the investigations, the methods of analysis standardized by FAO/WHO were followed.

1. Of the cereals fumigated in silo or in warehouse, the average bromine residues obtained were 25.6 ppm for wheat grains, 43.5 ppm for maize and 36.9 ppm for milo. All samples of wheat grains had less than 50 ppm but some of maize and milo samples contained more than 50 ppm.

2. A maximum of 48 ppm was recorded for wheat grains fumigated in silos with no

gas circulation system. Samples from underneath the surface layer showed a residue level of 47.1 ppm whereas those from the bottom layer had 13.8 ppm. Such variance may be partly due to different procedures in applying the fumigant.

3. In the experimental fumigations of wheat grains with the maximum c.t. products that are currently applied in the quarantines, an average residue of 42.7 ppm was recorded in the treatment of 40.5 g/m³-48 hours and 44.6 ppm in that of 64.5 g/m³-24 hours. When these grains were milled into flour, the residue level decreased to 22-24 ppm.

4. When one lot of wheat grains were fumigated three times consecutively and analysed nine days after each fumigation, the residues were 24.8 ppm for the first, 41.7 ppm for the second and 54.0 ppm for the third fumigation. The flour milled from these grains, however, gave the values of 14.3 ppm for the first and 32.7 ppm for the third fumigation.

5. Residue levels of the fractions of milled wheat grains were in the order of coarse bran > fine bran > flour which was apparently proportional with the content of crude fats and proteins in each fraction.

6. Wheat flour on the market contained an average residue of 6.9 ppm.

7. These findings indicate that the total bromine residues in wheat grains are unlikely to exceed the international tolerance of 50 ppm whether they are fumigated with the maximum c.t. levels currently practised or twice in a row.