

植物検疫くん蒸された輸入農産物中の残留くん蒸剤

—青酸およびリン化アルミニウム剤でくん蒸された数種
植物中のシアン化水素およびリン化水素残留量—

秋山 博志・川本 登・佃 由美子
横浜植物防疫所業務部調査課

ま え が き

わが国は大量の農産物を外国から輸入しており、これらをヒメアカカツオブシムシ、カイガラムシ等の害虫が加害している場合には、主としてくん蒸剤による殺虫処理を行っている。FAO/WHOの農薬残留合同委員会では、各種くん蒸剤の農産物中の残留許容量の調査を行い、勧告を行っている。これに対応して、わが国の植物検疫で使用されている4種類のくん蒸剤—臭化メチル、臭化エチレン、青酸、リン化アルミニウム剤—でくん蒸された輸入農産物中のくん蒸剤残留量の調査を行い、このほど基礎調査を完了した。本稿では、青酸くん蒸された8種青果物中の残留シアン化水素量およびリン化アルミニウム剤でくん蒸された5種穀類、飼料中の残留リン化水素量についての分析結果をとりまとめた。なお、臭化メチル、臭化エチレンについては植防研報第11号(1974)、第12号(1975)で報告したので参照されたい。

I 青酸くん蒸された8種青果物中の残留シアン化水素量

目 的

1965年および1969年にFAO/WHOの農薬残留合同委員会では青酸の1日当り最大摂取許容量を0.05mg/体重1kgとしており、穀類および小麦粉中の残留許容量をそれぞれ75ppm、6ppmとして勧告を行っている。またわが国では1976年、環境庁により果実、野菜中の残留シアン化水素の登録保留基準が5ppmと設定され、同時にFAO/WHO推奨の残留分析法に準じた公定分析法が告示された。しかしながら、植物検疫で青酸くん蒸される輸入青果物中の残留シアン化水素量の実態についてはこれまで明らかではなかった。そこでこれらの調査をFAO/WHOの推奨する分析法に従って行った。

材料および方法

1. くん蒸および試料の保存

くん蒸は検疫単位投葉量 $1.8\text{g}/\text{m}^3$ 、くん蒸時間30分で行い、くん蒸中のガス濃度は北川式検知管を用いて測定した。供試試料およびくん蒸温度、くん蒸中のガス濃度は第1表に示した。

第1表 8種青果物の青酸くん蒸条件

植 物 名	くん蒸温度 度 $^{\circ}\text{C}$	青酸ガス濃度 mg/l	
		投葉 5~ 10 分後	くん蒸終了時
レ モ ン	17.5	1.13	0.79
レ タ ス	17.5	0.34	0.23
バ ナ ナ	15.5	1.71	0.57
オ レ ン ジ	15.0	1.71	1.37
グ レ ー プ フ ル ー ツ	15.0	1.71	1.14
メ ロ ン	15.0	1.14	0.80
パ イ ン ア ッ プ ル	17.0	1.25	0.79
セ ロ リ	15.0	0.80	0.34

単位投葉量 $1.8\text{g}/\text{m}^3$ 、くん蒸時間 30 分

レモン、レタス、バナナについては、検疫青酸くん蒸用倉庫において試料を段ボール箱に入れてくん蒸を行い、残留量の経日変化を調査した。その他については、約30lのくん蒸びんに1~4kgの試料を入れてくん蒸を行い、くん蒸後1日目の残留量を調査した。くん蒸中はガス攪拌を行った。倉庫くん蒸では液体青酸を気化させ、またくん蒸びんによるくん蒸ではシアン化カリウムに熱濃硫酸を加えて発生させた青酸ガスを所定量注入してくん蒸した。

くん蒸後は通風し、レタスは 5°C 、セロリは 15°C 、その他については室温で分析日まで保存した。バナナのくん蒸後10日目のものについては、くん蒸翌日から5日間黄熟加工後、分析した。

2. 試料の調製

試料はすべて分析直前に細切均一化し、各分析試料として100gを供試した。それぞれの調製法、分析部位は以下のとおりであった。

1) レモン, オレンジ, グレープフルーツ; 約1kgの試料を果皮と果肉(内皮とすじを含む)に分けた。2) レタス; 外側のいたんだ葉を取り除いた試料(1.7~1.9kg)4個を選び、それぞれ1/4ずつを集めた。3) バナナ; 約1kgの試料を果皮・へたと果肉に分けた。4) メロン; 1個約1.2kgの試料2個からそれぞれ1/2ずつ取り、果皮と種子を除いた。5) パインアップル; 1個約2kgの試料2個からそれぞれ1/2ずつ取り、果皮と芯を除いた。6) セロリ; 1株約1.8kgの試料から根と葉の部分を除いた葉柄部(1.2kg)

3. 分析用試薬および装置

1) 試薬: すべて特級試薬を用いる。

アンモニア水: 比重 0.9

ヨウ化カリウム溶液: 2% (w/v)

硝酸銀溶液: 硝酸銀 17.5g を蒸留水に溶かして 1l とし、0.1N 塩化ナトリウムを用いて標定し、これを使用前に 0.02N に希釈する。

炭酸ナトリウム・酢酸鉛混合溶液: 炭酸ナトリウム 200g と酢酸鉛 20g を別々に水に溶かし、それらを混合して 1l に希釈する。使用時によく振り混ぜて用いる。

水酸化ナトリウム溶液: 2.5% (w/v)

酒石酸溶液: 10% (w/v)

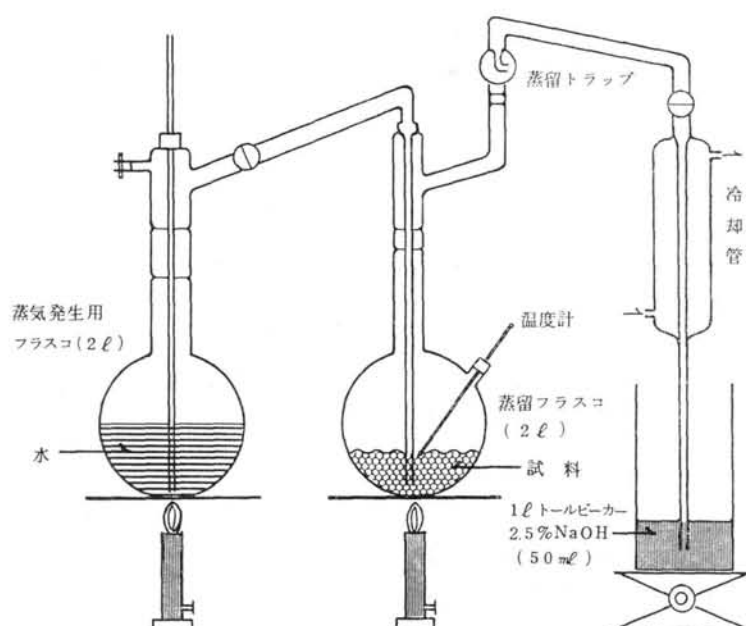
塩化ナトリウム: 容量分析用標準試薬

シアン標準溶液: シアン化カリウム 2.51g を水に溶かして 1l とし標準原液として、これを使用のつど希釈して用いる。標定には原液 100ml を正しくとり、水酸化ナトリウム溶液 (2w/v%) 1ml と、指示薬として p-ジメチルアミノベンジリデンロダニンのアセトン溶液 (0.02 w/v%) 0.5ml を加え、0.1N 硝酸銀溶液で滴定する。

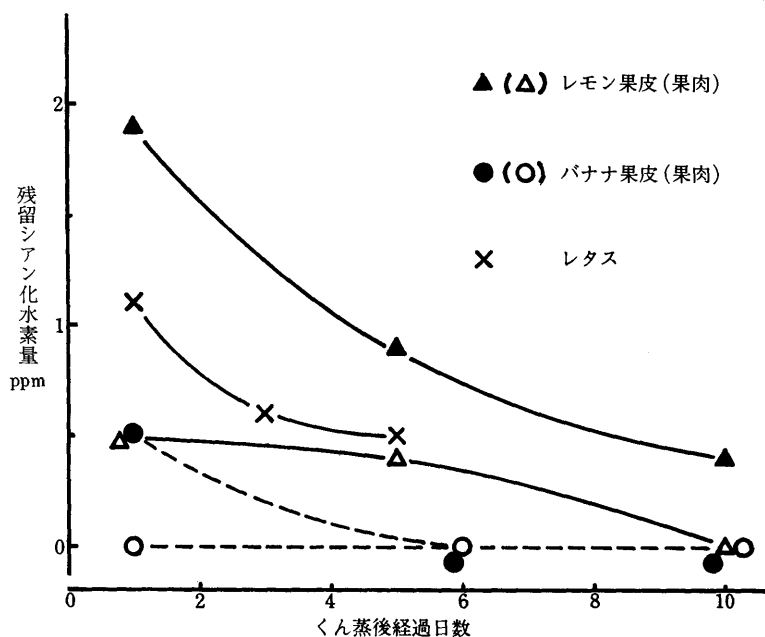
2) 装置 青酸水蒸気蒸留装置 オールガラス製 (第1図)

4. 分析操作

水蒸気蒸留装置を組立て、1l のトールビーカーに 2.5% 水酸化ナトリウム溶液 50ml を入れ、冷却管の先端が液面下になるようにしておく。試料 100g に適量の水を加え 1~2 分間ミキサーで粉碎し、蒸留フラスコに移し、さらに添加する水の全量が 250ml になるように水を加える。これに酒石酸溶液 50ml を加え、ただちに水蒸気を送り込み、留出液が 400~500ml になるまで毎分 4~7ml の留出速度で蒸留する。これによく振り混ぜた炭酸ナトリウム・酢酸鉛混合溶液を加え、沈澱が生じない場合はそのままこれを試験溶液とした。沈澱が生じたり、白濁している時は濾紙 (No. 4) を用いて濾過し、必要があればさらに毎分 5000 回転で約 30 分間遠心分離



第1図 青酸水蒸気蒸留装置



第2図 青酸くん蒸されたレモン、バナナ、レタスの残留シアン化水素量の経日変化

し、上澄み液を濾紙 (No. 4) で濾過して試験溶液とした。この試験溶液にアンモニア水 10ml とヨウ化カリウム溶液 10ml を加えて、2ml のマイクロビュレットを用い、0.02N 硝酸銀溶液で滴定した。かすかながら消えない濁りが生じた点を終点とした。これは黒のバックスクリーンをおいて横から強い光をあてると容易に判別できる。試料中の残留シアン化水素量は次式により算出した。

試料中の残留シアン化水素量 (ppm)

$$= \frac{(A-B) \times N \text{ AgNO}_3 \times 5.4 \times 10^4}{\text{試料の重量 (g)}}$$

A : 試料の硝酸銀溶液の滴定値 (ml)

B : 空試験における硝酸銀溶液の滴定値 (ml)

N : 硝酸銀溶液の規定度

5. 回収試験

回収率は未くん蒸の試料 100g にシアンイオン濃度が 1, 5, 10 ppm となるようにシアン標準溶液を添加し、試料の場合と同様に分析して求めた。

結 果

レモン、レタス、バナナの残留シアン化水素量の経日変化を第2図に、また5種青果物のくん蒸後1日目の残留量を第2表に示した。第2図および第2表によると、バナナ、オレンジ、グレープフルーツ、メロン、パイン

第2表 青酸くん蒸された5種青果物のくん蒸後1日目の残留シアン化水素量

植 物 名	産 地	分析部位	残留シアン化水素量 ppm
オレンジ	アメリカ	果 肉	0
"	"	果 皮	0.7±0.2
グレープフルーツ	アメリカ	果 肉	0
"	"	果 皮	0.9±0.2
メ ロ ン	メキシコ	果 肉	0
パインアップル	フィリピン	果 肉	0
セ ロ リ	日 本	葉 柄	0.4±0.1

アップルの果肉部分ではくん蒸後1日目で検出限界(0.4 ppm)以下であったが、レモンの果肉部分では10日後に検出限界以下となった。レタスではくん蒸後1日目に

第3表 シアン化水素の回収率

植 物 名	CN ⁻ 添加濃度 ppm	回 収 率 %
レ モ ン	1	96.6
"	10	105.1
バ ナ ナ	1	94.4
"	10	96.9
メ ロ ン	5	94.9

回収率は2~3回反復の平均値

1.1 ppmであったが、5日目には約1/2となった。

レモンの果皮部分ではくん蒸後1日目に1.9 ppmであったが、10日目には約1/5に減少した。バナナ、オレンジ、グレープフルーツの果皮、セロリのくん蒸後1日目ではいずれも1 ppm以下であった。

回収試験の結果は第3表に示した。レモン、バナナ、メロンを用いた1~10 ppmにおける回収率は $100 \pm 6\%$ の範囲内にあった。

未くん蒸の試料はすべて空試験と同じ滴定値で、残留はまったく認められなかった。

考 察

青酸ガスは古くから穀類、乾燥果実の害虫防除、あるいはかんきつ類のカイガラムシの防除に用いられてきたが、近年新農薬の発達により次第に用いられなくなってきた。現在わが国で食品が青酸くん蒸されるのは、植物検疫で青果物にカイガラムシ、スリップス等が発見された場合のみである。先に述べたように検疫くん蒸条件で青酸くん蒸された果実の果肉部分の残留シアン化水素量はほとんど検出限界以下であり、果実の果皮および野菜については、くん蒸後1日目に1~2 ppm前後認められる例もあったが、数日で1/2~1/5に減少している。

ここで用いたレモン、レタス、バナナについて、溶体青酸メーカー2社により、同じくん蒸試料で分析したところ、ほぼ同様な結果が得られている。

FEUERSENGER (1960) はわが国の検疫薬量の約3倍薬量(5000 ppm)、1時間で青酸くん蒸したリンゴの残留量はくん蒸後1日目で0.8~2.1 ppm、数日後には1 ppm以下になることを報告している。

以上のことから、わが国で行なわれている検疫青酸くん蒸による青果物中の残留シアン化水素量は極めて微量で、規制値の5 ppmを越えることはないと考えられる。

II リン化アルミニウム剤でくん蒸された5種穀類、飼料中の残留リン化水素量

目 的

わが国の植物検疫では輸入穀類、飼料のくん蒸には主として臭化メチルを用いているが、一部についてはリン化アルミニウム剤を用いてくん蒸を行っている。一方FAO/WHOの農薬残留合同委員会は1967年穀類中のリン化水素の残留許容量を0.1 ppmとして勧告を行っている。リン化アルミニウム剤でくん蒸した穀類、飼料中の残留リン化水素量についてはBRUCEら(1962)が残留量は極めて微量であることを報告している。しかしながらわが国の検疫くん蒸条件での残留の実態については

これまで明らかにされていない。そこでリン化アルミニウム剤を用い、検疫くん蒸条件でくん蒸した5種穀類、飼料中の残留リン化水素量の調査を行った。分析はBRUCEら(1962)、U.S.F.D.A (1973)によるリン酸化法を若干改良して行った。

材料および方法

1. くん蒸および試料の保存

検疫くん蒸における最高薬量の $2\text{g}/\text{m}^3$ (リン化水素として)を単位投薬量とし、湿度70% R.H., 温度—くん蒸日数はそれぞれ 25°C —5日間、 15°C —6日間、 5°C —7日間とした。別にトウモロコシで 15°C —8日間くん蒸したものについても分析した。

くん蒸は約30 lのくん蒸びんに未くん蒸の試料約5 kgを入れ、その上にリン化アルミニウム剤を所定量入れた秤量びんを置いてくん蒸した。リン化アルミニウム剤はニティア GAS EX-B ノーマルバッグ入りの粉剤を用いた。使用前にリン化アルミニウム含有量を標定し、投薬量を計算した。くん蒸終了時に北川式検知管を用いてガス濃度の測定をした。くん蒸後はふたを開けて2~3時間通風し、分析日までふたをとったまま室温で保存した。分析はくん蒸後7日目に行った。別にトウモロコシの 25°C —5日間くん蒸のものについては14日目にも行った。

試料は粒で分析したが、 15°C —8日間くん蒸したトウモロコシについては、ウイレー型粉碎機で約20メッシュに粉碎したものについても分析した。

含水率はくん蒸前に約2 gの試料を精秤し、 130°C の恒温乾燥により測定した。

2. 分析用試薬および装置

(1) 試薬: すべて特級試薬を用い、水は蒸留水を使用する

臭素水: 飽和臭素水

モリブデン酸アンモニウム溶液: 2.5% (w/v) モリブデン酸アンモニウム13.5 gをポリエチレン容器中で温湯(50°C)に溶かし、1日放置後濾過し、ポリエチレン容器中に保存する。

硫酸ヒドラジン: 0.15% (w/v)

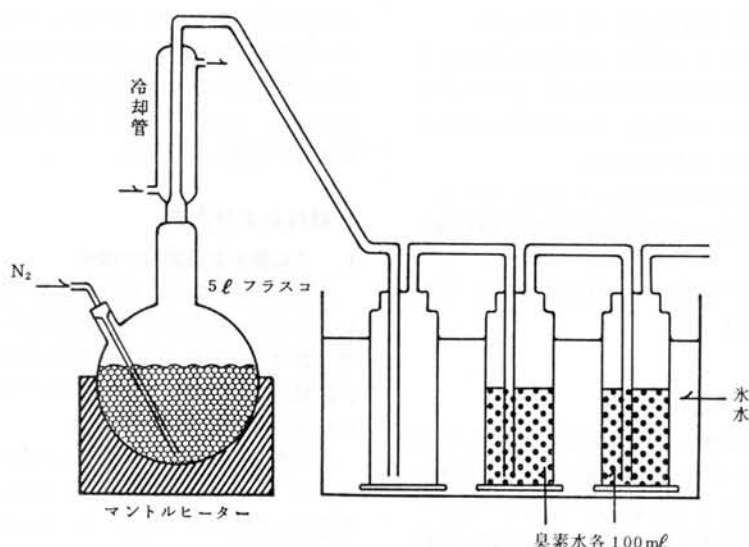
硫酸: 10 N

標準リン溶液: リン酸—カリウムを 105°C 、2時間乾燥し、0.4394 gを水に溶かし1 lとする。用時これを希釈して2~10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (リンとして)とする。

二硫化炭素

(2) 装置

分光光度計: 島津ダブルビーム分光光度計 (UV 200)
リン化水素蒸留酸化装置: オールガラス製 (第3図)



第3図 リン化水素蒸留酸化装置

リン化水素発生・吸収装置：オールガラス製(第4図)

(3) 分析操作

第5図に示すリン化水素蒸留・酸化装置を組立て、2本の洗気びんに飽和臭素水を各100ml入れ、0°Cに冷却しておく。試料500gを秤量し、5lのフラスコに入れさらに2lの蒸留水を加え、ただちに装置を閉じ、窒素ガスを200ml/minの流速で30分間通気する。次にマントルヒーターで加熱しながら2時間通気する。追い出されたリン化水素は2本の洗気びん中で酸化されてリン酸となる。蒸留終了後2本の洗気びん中の反応液を500mlのビーカーに移し、ホットプレート上で加熱して約10mlに濃縮する。さらにガラスフィルターで濾過し、50mlのメスフラスコに洗液と共に入れる。これに10N硫酸5ml、モリブデン酸アンモニウム溶液5ml、硫酸ヒドラジン溶液2mlを入れ、水を加えて正確に50mlにする。これを100ml三角フラスコに移し、密栓して沸騰水中に10分間静置して発色させた後、室温にまで冷却して、820nmの吸光度を測定し、あらかじめ作成したリンの検量線から試料中のリン含量を求める。同時に未くん蒸の試料を分析し空試験値とした。この分析法の検出限界は500gの試料を用いると約0.002ppmであった。

試料中の残留リン化水素量は次式により計算した。

試料中の残留リン化水素量 (ppm)

$$= \frac{\text{くん蒸試料中のリン含量}(\mu\text{g}) - \text{空試験値}(\mu\text{g})}{\text{試料の重量}(\text{g})} \times 1.0976$$

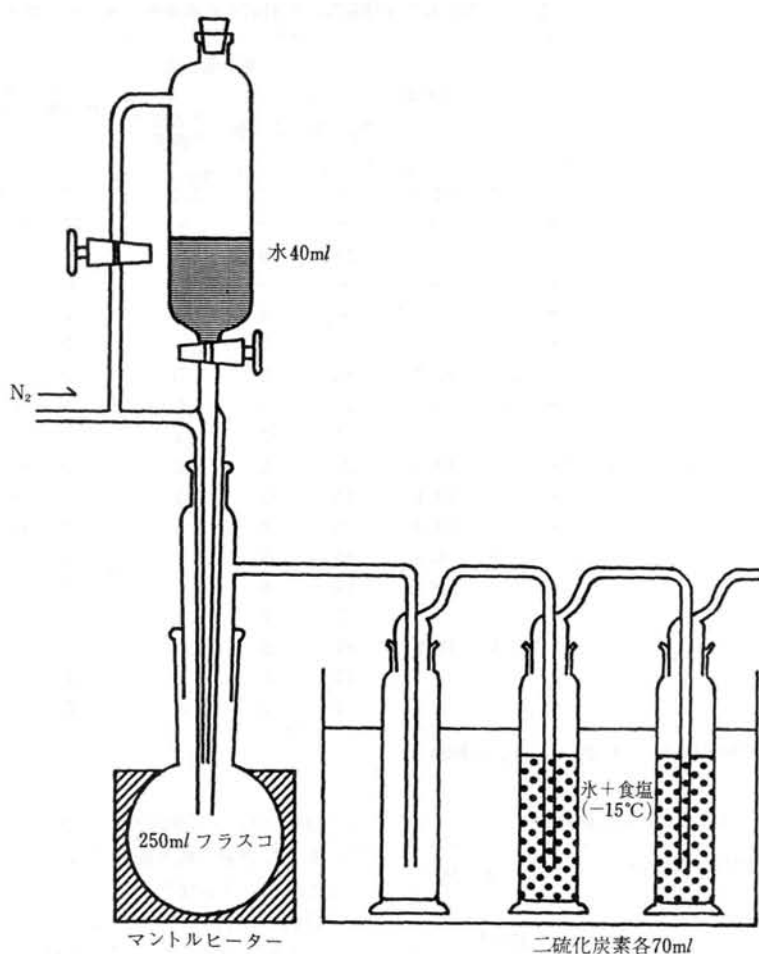
4. リン化水素回収試験

本分析法による回収率は次のようにして行った。第4図のリン化水素発生・吸収装置を用い、洗気びん2本に二硫化炭素各70mlを入れ、氷+食塩で-15°Cに冷却して窒素ガスを200ml/minの流速で洗しておく。250mlのフラスコに100mgのリン化アルミニウム剤を入れ、水40mlを滴下し5分間通気する。ついでマントルヒーターで加熱しながら30分間通気する。通気終了後2本分の二硫化炭素を合せて200mlのメスフラスコに入れ定容とし、回収試験の添加溶液とした。この溶液中のリン化水素濃度を標定し、添加量を計算した。標定にはこの溶液2mlをとり、-15°Cに冷却した25mlのバイアルに入れ、臭素水2mlを加えて密栓し、よく振り混ぜ室温で10分間置いて酸化させ、試料の場合と同様にしてリン含量を求めてリン化水素濃度に換算した。

回収試験には試料500gにリン化水素として、ペレットでは0.26ppm、コムギでは0.1, 0.05ppmとなるように添加液を加えて分析し、回収率を求めた。添加液は試料と水を入れた5lフラスコの底に、あらかじめ冷却したピペットで注入し、ただちに装置を閉じた。添加時に添加溶液中のリン化水素濃度を再標定し、添加濃度を補正した。ペレットについては、試料に水だけを加えた場合、10%硫酸を加えた場合のそれぞれについて回収率を求めた。

結 果

くん蒸条件および分析の結果を第4表に示した。同表



第4図 リン化水素発生・吸収装置

によると残留量の最も高かったのはマイロの15°C—6日間くん蒸の0.054 ppmであった。トウモロコシ、モルトではくん蒸温度が低いと残留量も減少しているが、マイロ、コムギでは15°Cが最高で5°C、25°Cでは15°Cの1/2以下であった。ペレットでは温度による差は見られなかった。各温度における残留量は、25°Cではモルト>トウモロコシ>マイロ>ペレット>コムギ、15°Cではマイロ>トウモロコシ>モルト>ペレット=コムギ、5°Cではマイロ>トウモロコシ>ペレット>コムギ>モルトの順で、供試した5種のうちではコムギの残留が全体的にみて一番少なかった。

トウモロコシを15°C—8日間くん蒸した試料について、粉碎したものと粒とをそれぞれ分析したところ、粉碎した場合には粒の約1/2であった。また15°Cで6日間、8日間くん蒸したトウモロコシの残留はほぼ同じで

くん蒸の延長による残留量の増加は見られなかった。トウモロコシの25°C—5日間くん蒸した試料の14日目の残留は7日目に比べて約1/3であった。

回収試験結果を第5表に示した。ペレットに10%硫酸を加えた時の回収率は47.1%で、蒸留水だけを加えた時の73.1%よりかなり低くなった。コムギの回収率は、リン化水素0.1 ppm、0.05 ppm添加の時それぞれ73.2%、72.2%であった。

考 察

本格的にリン化アルミニウム剤でくん蒸した穀物中のリン化水素残留量について検討したのはBRUCEら(1962)でホストキシン®で3~10 g/ton、1~14日間と条件を変えてくん蒸した小麦の残留量は0.029~0.001 ppmで、薬量、くん蒸日数と残留量の相関関係は明ら

第4表 リン化アルミニウム剤でくん蒸された5種穀類, 飼料のくん蒸条件, 残留リン化水素量

植 物 名	産 地	含水率	く ん 蒸 条 件			くん蒸 後日数	残留リン化 水素量
			温 度	日 数	終了時ガ ス濃度		
		%	°C	日	mg/l	日	ppm
トウモロコシ	ア メ リ カ	12.6	25	5	1.7	7	0.034±0.003
"	"	"	"	"	"	14	0.012
"	"	"	15	8	1.7	6	0.014※
"	"	"	"	"	"	6	0.025
"	"	"	"	6	1.8	7	0.028
"	"	"	5	7	2.1	7	0.022±0.006
マ イ ロ	アルゼンチン	12.5	25	5	1.5	7	0.026±0.002
"	"	"	15	6	1.7	7	0.054±0.007
"	"	"	5	7	2.1	7	0.023
ベレット (ビートバルブ)	ユーゴスラビア	13.3	25	5	1.3	7	0.016±0.002
"	"	14.1	15	6	1.3	7	0.018±0.008
"	"	14.0	5	7	1.8	7	0.014±0
モ ル ト	ベ ル ギ ー	6.3	25	5	2.2	7	0.037
"	"	"	15	6	2.1	7	0.021
"	"	"	5	7	1.6	7	0.002±0
コ ム ギ	ア メ リ カ	12.1	25	5	1.9	7	0.008±0
"	"	"	15	6	2.1	7	0.018±0.001
"	"	"	5	7	2.4	7	0.005±0

※ ウィレー型粉碎機により約20メッシュに粉碎

第5表 リン化水素の回収試験結果

品 名	PH ₃ 添加濃度 ppm	回 収 率 %
ベレット (アルファルファ)	0.26	47.1*
"	0.26	73.1
コ ム ギ	0.10	73.2
"	0.05	72.2

* 試料に10% H₂SO₄を加えた分析値

かでなかったとしている。さらにくん蒸直後に3.03 ppm 残留していた試料を7日間通気すると0.0041 ppmに減少し, リン化アルミニウム剤を加えた粉をパンに焼いた時には残留は認められなかったとしている。またHORAKら(1963), HESELTINE(1964), VARDELL(1973)らも同様に残留リン化水素量は微量であり, 通風あるいは加工(加熱, 水洗)により著しく減少すると報告している。

本試験でトウモロコシの残留量が14日目に7日目の約1/3になったこと, 粉碎すると1/2になったこと等から, 揮発性のリン化水素が通気, 加工によって減少した

ことは明らかで, BRUCEら(1962)の結果と同じであった。また残留量の最大値はマイロの0.054 ppmであったことから, リン化アルミニウム剤で植物検疫くん蒸される穀類, 飼料のリン化水素の残留量は, FAO/WHOによる残留許容量の0.1 ppmを越えることはないと考えられる。

この分析法によるリン化水素の回収試験はコムギを用いたBRUCEら(1962), タバコ葉を用いた河野ら(1974)の報告があるにすぎない。BRUCEらはコムギに0.005~46 ppmのリン化水素を添加した時の平均回収率を91%としている。また河野らはタバコを用いて, 約0.1 ppmのリン化水素を添加した時の回収率がパーレー種で16%, 黄色種で43%とかなり低く, この原因をタバコの葉にリン化水素と反応しやすい化合物が含まれていることと, タバコ葉の膨こう性が高くその反応がより促進されるためであろうと推定している。本試験でベレットに硫酸を加えた時の回収率が低かったのはベレットの膨こう性が高いことと, 硫酸を加えたことにより酸化反応がより促進されたためではないかと考えられる。

本報告の試験法は揮発生のリン化水素のみを分析する本法であるが, ROBINSON(1970, 1972)は³²PH₃を用いて穀物中でリン化水素がリン酸になる過程を明らかに

し、またリン化水素でくん蒸した穀物中のリン酸化合物はくん蒸薬量が増加するにつれて増えることを放射化分析により明らかにしている。また BERCK ら (1970) はガスクロ法によりリン化水素が穀物との間に化学吸着を起こすことを報告している。これらのことからリン化アルミニウム剤でくん蒸された穀類、飼料中に残留するリン酸化合物についても検討する必要があると考えられる。

摘 要

わが国の植物検疫で使用されている青酸、リン化アルミニウム剤でくん蒸された数種輸入農産物中のくん蒸剤残留量の調査を行った。

1. シアン化水素：FAO/WHO 推奨の残留シアン化水素分析法により、検疫くん蒸条件（薬量 $1.8\text{g}/\text{m}^3$ 、くん蒸時間 30 分、くん蒸温度 $15\sim 17.5^\circ\text{C}$ ）で青酸くん蒸された 8 種青果物中の残留シアン化水素量の調査を行った。くん蒸後 1 日目ではレモンの果皮、レタスにそれぞれ $1.9, 1.1\text{ppm}$ の残留が認められたが、バナナ、レモン、オレンジ、グレープフルーツ、メロン、パインアップルの果肉部分、セロリでは検出限界 (0.4ppm) 付近かそれ以下であった。また残留量は数日で急速に減少することが明らかとなった。レモン、バナナ、メロンに $1\sim 10\text{ppm}$ シアンイオンを添加した時の回収率は $100\pm 6\%$ であった。

2. リン化水素：BRUCE ら (1962) による残留リン化水素分析法（リン酸化法）の改良法により、リン化アルミニウム剤でくん蒸された 5 種穀類、飼料中の残留リン化水素量の調査を行った。くん蒸は検疫薬量の最高薬量の $2\text{g}/\text{m}^3$ (PH_3 として) で、 25°C —5 日間、 15°C —6 日間、 5°C —7 日間とした。くん蒸後 7 日目のトウモロコシ、マイロ、ペレット（ビートパルプ）、モルト、コムギの残留量は $0.002\sim 0.054\text{ppm}$ であった。また通気、粉碎加工により残留量は減少することが明らかとなった。コムギに $0.1, 0.05\text{ppm}$ のリン化水素を添加した時の回収率はそれぞれ 73.2, 72.2% であった。

引 用 文 献

ANON. (1968) Methods of analysis of pesticide residues recommended by the joint meeting on pesticide residues. FAO/WHO C. C.P.R./68/7

ANON. (1967 & 1973) Pesticide Analytical Manual Vol. 2 Pesticide Reg. Sec. 120. 130 & 180.225 U.S. Food and Drug Administration, Washington, D.C.

BERCK, B and F.A. GUNTHER (1970) Rapid determination of sorption affinity of phosphine by fumigation within a gas chromatographic column. J. Agr. Food Chem. 18. (1): 148-153.

BRUCE, R.B., A.J. ROBBINS and T.O. TUFT (1962) Phosphine residues from Phostoxin-treated grain. J. Agr. Food Chem. 10: 18-21.

FEUERSENGER, M. (1960) Über die Bestimmung von Schädlingsbekämpfungsmitteln in Lebensmitteln. Bundesgesundheitsblatt No. 10, p. 149.

HESELTINE, H.K. (1964) Fumigation with phosphine in paper sacks and polythene lined jute sacks. Pest Infestation Research 1963, p. 37.

HORAK, E., and J. STROSOVA (1964) Protection of wheat in storage with the Phostoxin reagent. Mlynsko-Pekarensky Prumyse, Tech. Skladovani Obili 9: 486. (Chem. Abstr. 60 16445).

河野昌弘ら (1974) リン化アルミニウムくん蒸剤による貯蔵たばこ害虫防除に関する研究 専売中研報 No. 116 : 35-43.

LINDGREN, D.L., W.B. SINCLAIR and L.E. VINCENT (1968) Residues in raw and processed foods resulting from post harvest insecticidal treatments. Residue Reviews Vol. 21 128 pp. Spring-Verlag Berlin, Heidelberg and New York.

ROBINSON, J.R. and A.J. BOND (1970) The toxic action of phosphine studies with PH_3 : Terminal residues in biological materials. J. stored Prod. Res. 6: 133-146.

ROBINSON, J.R. (1972) Residues containing phosphorus following phosphine treatment: Measurement by neutron activation. J. stored Prod. Res. 8: 19-20.

VARDELL, H.H., A. CAGLE and E. COOPER (1973) Phosphine residues on soybeans fumigated with aluminum phosphide. J. Econ. Ent. 66 (3): 800-801.

SUMMARY

Fumigant Residues in Imported Agricultural Products
Fumigated with Hydrogen Cyanide or
Aluminum Phosphide

Hiroshi AKIYAMA, Noboru KAWAMOTO and Yumiko TSUKUDA

Research Division, Yokohama Plant Protection Station

1. *Residues of hydrogen cyanide in some fresh fruit and vegetables fumigated with HCN.*

Residue determinations were made on some imported fresh fruit and vegetables fumigated for 30 minutes with HCN at a rate of 1.8 g/m³.

Hydrogen cyanide was absorbed in an alkaline solution after distillation from an acid solution and titrated with a silver nitrate solution.

HCN residues in edible parts of lemons, bananas, oranges, grapefruits, melons, pineapples and celery ranged between 0 and 0.5 ppm 24 hours after treatment. In the lettuce and peel of lemons were 1.1 ppm and 1.9 ppm respectively 24 hours later, but in several days the amounts traced had gone to 0.5 ppm and below.

The average recovery of HCN added to control lemons, bananas and melons as a potassium phosphate solution (1 to 10 ppm CN⁻) was 98%.

2. *Residues of hydrogen phosphide in some raw cereals and feeds fumigated with aluminum phosphide.*

PH₃ residues in some raw cereals and feeds fumigated with aluminum phosphide were determined. The commodities were fumigated with PH₃ at a rate of 2 g/m³ for 7 days at 5°C, 6 days at 15°C and 5 days at 25°C, respectively.

The PH₃ residues were removed from the sample into a solution of bromine water. The residues were oxidized to phosphate with bromine and determined colorimetrically.

The residues of PH₃ in corn, wheat, milo, malt and pellets (beet pulp) ranged between 0.002 and 0.054 ppm 7 days after treatment. No consistent relation was found between temperature-exposure periods and residues. Aeration and milling proved very effective in removing any residues present.

Recoveries of phosphine from control wheat by adding 0.1 and 0.05 ppm PH₃ (as a carbon disulfide solution of phosphine) were 73.2 and 72.2%, respectively.