

臭化メチルでくん蒸した数種植物中の臭化メチル および総臭素残留量

1. 小麦中の残留量

安 友 純・杵 雅 雄
黒 川 憲 治・川 本 登

横浜植物防疫所調査研究部調査課

Methyl Bromide and Total Bromide Residues in Agricultural Products Fumigated with Methyl Bromide: 1. Residues in Wheat. Jun YASUTOMO, Masao MOKU, Kenji KUROKAWA and Noboru KAWAMOTO (Research Division, Yokohama Plant Protection Station) Res. Bull. Pl. Prot. Japan **16**: 67-72 (1980).

Abstract: The residues of methyl bromide and total bromide in wheat fumigated with methyl bromide were measured. Methyl bromide was analyzed according to Asaka's method. Total bromide was analyzed according to improved method of FAO/WHO. This work was carried out under the conditions which simulated those used for quarantine fumigation. The authors also observed the effect of fumigation temperature, cocking, and each fraction of flour milling. The residues of methyl bromide were more than 1 ppm one day after fumigation at 5°C and 15°C, but decreased rapidly after then. And the residues were low, 0.061 to 0.080 ppm, one day after fumigation at 25°C. The residues of wheat bran, which were low, were higher than that of wheat flour. After baking, the residues were not detected. The rate of increased total bromide residues to calculating value of methyl bromide sorbed on wheat during fumigation, show that residues as bromine were about 1/4, 1/2 and most as much as methyl bromide sorbed on fumigation at 5, 15 and 25°C, respectively.

ま え が き

臭化メチル (以下 MB と略す) に対する残留規制は、国際的には FAO/WHO の食品規格委員会において臭素として残留許容量が設定されており、わが国においても同様である。これに対応して、植物検疫の際実施されるくん蒸条件においての各種植物の残留臭素量を調査し、植防研報第11号 (1974)、第12号 (1975) で報告した。一方、MB そのものの残留許容量については、残留分析の資料および毒性に関する資料が十分でないため未設定であり、公定分析法も定まっていない。我々は、いくつかの MB 残留分析法の中から現時点で最も適当と考えられた浅香ら (1974) の方法を用いて MB 残留量を調査し、同時に総臭素残留量を調査している。

本報では、輸入植物のうち最も多く輸入される小麦について、MB・総臭素残留量に対するくん蒸条件、分析部位、調理した場合の影響を調査した。また、これらのくん蒸条件のデータと総臭素の分析結果等から、小麦への MB の収着量と増加臭素量との割合について調べた

ので報告する。

材料および方法

1. くん蒸および試料の保存

くん蒸薬量は、植物検疫の際行なわれている消毒基準のうち A 級サイロ、48 時間くん蒸の薬量を用いた。

くん蒸は、ガラス製完全気密のくん蒸びんに未くん蒸の小麦を収容比 0.54~0.56 kg/l になるように入れる。一夜以上、くん蒸時の温度で保存した後、ミニナートバルブ付バイアルに入れた MB を気化させ、注射器で所定量とり、あらかじめ減圧にしておいたくん蒸びんに注入し、常圧にもどした後 2 時間ガスを攪拌する。くん蒸終了後は、2 時間通風した後紙袋に入れ、くん蒸温度とはほぼ同じ温度で保存した。

残存ガス濃度は、くん蒸終了直前にガスクロマトグラフ (FID) で測定した。なお、一部は理研式ガス検定器で測定した。

2. 試料の調整

小麦は、分析直前に粉碎機を用いて約10メッシュに粉碎し、分析に供した。ふすま・小麦粉は、製粉工場のテストミルで製粉した。なお、製粉による重量割合はふすま35%、小麦粉65%であった。パンは、製粉した小麦粉を用い、標準中種法により作った。

3. 総臭素の分析法

総臭素は、FAO/WHO 推奨法を改良した厚生省の「食品添加物等の規格基準」で定められている方法（植防研報第12号）を用いた。検出限界は1ppmである。

4. 臭化メチルの分析法

(1) 試薬

アセトン・n-ヘキサン：残留農薬試験用

塩化ナトリウム・水酸化ナトリウム：試薬特級

0,0-ジエチルジチオリン酸アンモニウム (DPA)・

0,0-ジエチル, S-メチルジチオリン酸 (DEMDP)：

日本化薬 K.K.

(2) 装置

Sweep co-distillation 装置：桐山製作所

捕集反応管 $\phi 3.5\text{cm} \times 15\text{cm}$ 褐色ガラス製

試料管 $\phi 3\text{cm} \times 30\text{cm}$ ガラス製

シリコンチューブ $\phi 8\text{mm}$

粉碎機：吉田製作所、卓上小型粉碎機

ロータリーエバポレーター：ヤマト科学

ガスクロマトグラフ：日本電子 JGC-20K (FPD)

(3) ガスクロマトグラフィー条件

カラム： $\phi 2\text{mm} \times 2\text{m}$ ガラス製

充填剤：5% Silicone XE-60/Gas chrom P 60~80 mesh

温度：カラム 150°C

注入口、検出器 200°C

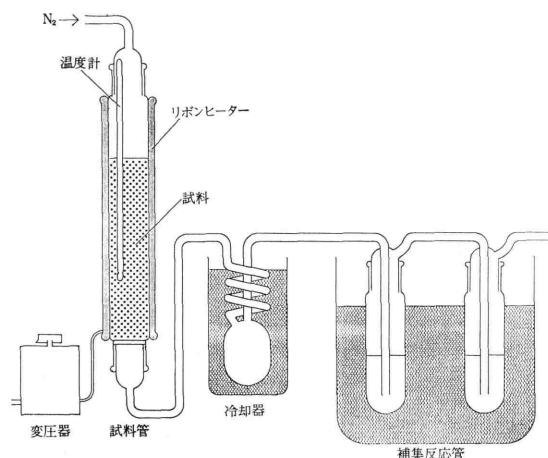
キャリアーガス圧：(N_2) $1\text{kg}/\text{cm}^2$

水素圧： $1.05\text{kg}/\text{cm}^2$

空気圧： $0.9\text{kg}/\text{cm}^2$

(4) 分析操作

第1図の Sweep co-distillation 装置の捕集反応管に、DPA 10mg をアセトン 30ml に溶かした溶液を各々 15ml 入れ、氷-食塩浴で -10°C 以下に冷却しておく。試料管に粉碎した小麦 50g を詰め 60ml/min で N_2 ガスを通じながらリボンヒーターを用い $120\sim 130^\circ\text{C}$ で2時間加熱する。その後、捕集反応管は室温で一夜放置し、DPA+MB→DEMDP の反応を完結させる。反応物を分液ロートに移し、1% 水酸化ナトリウム溶液 200ml、飽和食塩水 10ml、n-ヘキサン 100ml を加え5分間振とうする。n-ヘキサン層を1% 水酸化ナトリウム溶液 200



第1図 Sweep co-distillation 装置

ml で2回、水 200ml で2回洗浄後、ロータリーエバポレーターで濃縮・定容とし、ガスクロマトグラフで定量後、0.474 を乗じて MB の濃度を求める。

(5) 検出限界

最小検出量は、DEMDP で 0.1 ng (臭化メチルとして 0.474 ng) である。試料 50g、最終液量 5ml、注入量 2 μl で検出限界は 0.002 ppm である。

(6) 回収試験

メチルアルコールに MB を溶かして 9.6 ppm の溶液を調製した。これを未処理の小麦を入れた試料管に 1ml 入れ、分析操作にしたがって測定したところ、回収率は平均 71.4% であった。

結 果

1. 各くん蒸条件で MB くん蒸した小麦中の MB・総臭素量を第1表に示した。

MB は、 5°C 、 15°C くん蒸において、1日後で 1.48, 1.29 ppm 残留していたが、その後は急速に減少した。 25°C くん蒸においては、1日後から 0.061, 0.080 ppm と低い値であり、その後はあまり減少しなかった。しかし、各温度区共 1~3ヶ月後になってもわずかではあるが検出された。

総臭素は、薬量が最も少ない 25°C くん蒸の方が、薬量の多い 5°C くん蒸より高い値を示したが、残留許容量である 50 ppm は越えなかった。また、経日変化は各くん蒸条件においてはほとんど認められなかった。

なお、いずれのくん蒸条件においても、MB と総臭素の分析値の間には著しい差が見られた。

2. くん蒸小麦の各分析部位の MB、総臭素量を第2

第1表 各種くん蒸条件で臭化メチルくん蒸した小麦中の臭化メチル・総臭素残留量

温 度 ℃	く ん 蒸 条 件 薬 量 mg/l	収 容 比 kg/l	残存ガス 濃 度 mg/l	経過日数	臭化メチル 残 留 量 ppm	総 臭 素 残 留 量 ppm	供 試 小 麦 産 品 地 種
5	29	0.56	8.5	無 処 理	<0.002	5	カナダ
				1	1.48	13	Red spring
				7	0.132	12	wheat
				14	0.030	14	
				21	0.014		
				28	0.011	(30日)14	
15	24	0.54	8.0	無 処 理	<0.002	7	カナダ
				1	1.29	27	Red spring
				7	0.040	21	wheat
				14	0.031	23	
				91	0.031	22	
25	18	0.56	0.2	無 処 理	0.003	5	アメリカ
				1	0.061	33	カナダ混合
				7	0.040	29	Red spring
				14	0.030	36	wheat
				28	0.022	35	
				63	0.038	29	
25	18	0.56	1.77	無 処 理	0.004	7	アメリカ
				1	0.080	29	Hard winter
				7	0.051	30	wheat
				14	0.042	28	
				28	0.045	29	
				62	0.027	30	

くん蒸時間：48 時間

表に示した。

MB は、小麦の製粉に日数を要し、くん蒸5日後からの分析となったためか、いずれも低く、経日変化もあまり認められなかった。ふすまは小麦粉より多く残留していた。

総臭素も経日変化は認められず、ふすまは小麦粉より多く残留していた。また、小麦中の臭素は、製粉時の小麦粉とふすまの重量割合から 22.6% は小麦粉に 77.4% はふすまに含まれていることがわかった。

3. くん蒸小麦をパンに調理した場合の MB・総臭素量を第3表に示した。

パンは、70% 標準中種法により小麦 500g を使って水、イースト、砂糖等を加えて作ったところ、約 900g のパンが得られた。

MB は、小麦粉中にわずか 0.006 ppm 検出されたが、パンに調理すると検出されなかった。

総臭素は、小麦粉の残留値よりわずかに減少していた。

4. 小麦のくん蒸において、くん蒸中小麦に収着した MB 量と、増加した総臭素量（経日変化は認められなかったもので、各分析値を平均した）を比較した。小麦への MB の収着量は、MB の投薬量からくん蒸終了時の残存ガス量を差し引いて求めた。この場合、小麦の比重は 1.3 とし、ガス漏れやくん蒸びんへの吸着は考慮しなかった。すなわち、投薬量と残存ガス量の差はすべて小麦に収着されたものとして検討した。

5°C くん蒸の場合は、収着量に比べ臭素の増加量は少なく、収着した MB（臭素として比較）の 25% が残留していた。しかし、25°C くん蒸では、臭素の増加量は多く、収着した MB の 85~100% とほぼ全量近く小麦中に残留した。15°C くん蒸では、5°C と 25°C の中間で、55~56% が小麦中に残留したことがわかった。

考 察

MB くん蒸した小麦の残留分析に関する報告は多い

第2表 臭化メチルくん蒸した小麦の各分析部位における臭化メチル・総臭素残留量

分析部位	経過日数	臭化メチル 残 留 量 ppm	総 臭 素 残 留 量 ppm
全 粒 粉	無 処 理	0.003	9
	5	0.069	35
	11	0.056	
	18	0.060	28
	32	0.044	(31日)27
	59	0.051	
ふ す ま	無 処 理	0.013	8
	5	0.128	51
	11	0.111	
	18	0.113	54
	32	0.114	(31日)50
	59	0.088	
小 麦 粉	無 処 理	0.003	7
	5	0.015	15
	11	0.015	
	18	0.013	15
	32	0.010	(31日)12
	59	0.010	

供 試 小 麦 産地: カナダ
 品種: Western red Spring wheat
 くん蒸条件 薬量: 24 mg/l
 温度: 15°C
 時間: 48 時間
 収容比: 0.55 kg/l
 残存ガス濃度: 5.7 mg/l

第3表 臭化メチルくん蒸した小麦をパンに調理したときの臭化メチル・総臭素残留量

分析試料	経過日数	臭化メチル 残 留 量 ppm	総 臭 素 残 留 量 ppm
小 麦 粉	無 処 理	<0.002	10
	3	0.006	17
パ ン	無 処 理	<0.002	11
	3	<0.002	15

供 試 小 麦 産地: アメリカ
 品種: Hard red Winter wheat
 くん蒸条件 薬量: 24 mg/l
 温度: 15°C
 時間: 48 時間
 収容比: 0.56 kg/l
 残存ガス濃度: 7.5 mg/l

が、そのほとんどは臭素を分析したもので、MB そのものを分析した報告は少ない。これは MB の持つ高揮発

性という特性のため分析が困難であり、適当な分析法が確立されていないためである。今までの残留分析の報告によると、MB はくん蒸後数日ではほとんど消失するといわれている (DESBAUMES ら (1956), SCUDAMORE ら (1970), 宮地ら (1975))。しかし、これらの分析感度は良いものでも 0.1 ppm 程度と現時点では満足できるほど高いものはなかった。本試験は、MB を誘導体とし、ガスクロマトグラフで分析することによって分析感度を高め、操作も容易な浅香らの方法を採用し、同時に総臭素の分析を行なったものである。

MB はくん蒸中食品に収着され、くん蒸後脱着したり、分解を起こして無機態の臭素と一連のメチル化合物に変化することが、WINTERINGHAM ら (1955), BRIDGES (1955) の報告によって明らかにされている。また、MB として残留しても、調理の段階で加水分解されるといわれている。本試験では、MB 量は総臭素量に比べ非常に少なく、1 日後に 1 ppm 以上検出されたものはあるものの、その後は急速に減少しており、今までの MB の分析結果と同じ傾向を示している。しかし、くん蒸後 1~2 週間以後は、今までの分析法では検出されなかった量の MB が検出され、これは 1~3 ヶ月後でも変わらなかった事は注目される。また、小麦以外の穀類においても同様な結果が当所の試験で見られている。本試験でくん蒸した小麦を製粉した時には MB は残っていたが、パンに焼いた時には検出されなかった。

回収率は 71.4% とあまり高い値ではないが、小麦を入れない時には 90% 前後の値が得られた。この原因は、粉碎した小麦に、添加した MB の一部が収着され、加熱によって脱着せずに小麦中で分解等を起こすことによると考えられる。

LINDGREN ら (1962) は、小麦を使ってくん蒸温度による残留臭素量への影響を調べており、低温くん蒸では薬量が多いにもかかわらず、高温くん蒸より残留量は少ないことを報告している。また、LINDGREN ら、GIBICH ら (1963), SHUEY ら (1971), 川本ら (1973) は、くん蒸小麦を製粉し、臭素はふすま部分に多く、小麦粉部分には少ないことを報告している。本試験ではこれらの報告と同じ結果が得られた。

本試験で行なったくん蒸条件のデータと総臭素残留量から、くん蒸中小麦に収着した MB が脱着せずに臭素として残る割合は、くん蒸温度によって大きく変わることが明らかとなった。また、本報告には載せなかったが、くん蒸直後の MB 残留量について、5°C と 25°C くん蒸した小麦を分析したところ、5°C では約 12 ppm、25°C では約 1 ppm の MB が検出され、くん蒸温度による違いが見られた。これらのことから、5°C くん蒸で

はMBの物理的吸着が多く、くん蒸後はすみやかに脱着し、無機臭素として残留するものは少ないが、25°Cくん蒸では、くん蒸中にはほとんど吸収あるいは分解し、くん蒸後に脱着するものは少ないと考えられる。このことは残留に関係するばかりでなく、実際のくん蒸の場合にも関係してくる。例えば、高温くん蒸のときには問題にならないが、低温くん蒸の時には葉量は多く、残存ガス濃度も高く、そのうえ、くん蒸後は残存ガス量以上のMBが脱着して出てくることが考えられ、労働安全の面等で注意する必要がある。

MBの残留分析は、MBの持つ特性、および、食品に残留する形態の特性から、他のタイプの農薬に比べ分析するうえで難かしい点が多い。その一つとして試料の調整があげられる。本試験では、小麦を粉碎した方が、粒のまま分析に供するより分析値が高かったので全て小麦は粉碎して用いたが、くん蒸直後の小麦の分析した時には、逆に粒のままの方が分析値は高くなった。この原因は、くん蒸直後の物理的に吸着されたMBの多い時には、粉碎による衝撃や熱によってMBが脱着しやすいためと考えられる。MALONE (1969, 1970) は試料をドライアイスと共に粉碎しており、試料の調整法について今後検討する必要があると考えられる。分析の難かしい点として次にMBの抽出法があげられる。本試験では、浅香らの方法に従い Sweep co-distillation 装置を用いた。しかし、この装置の場合、試料管の加熱温度を高くする程分析値は高くなり、また、無処理のものでも加熱温度を高くするとMBの誘導体 (DEMDP) が検出されるなどの問題点が、本試験を進める中で明らかとなっている。そこで我々は、15°Cくん蒸した小麦を用い、Acid reflux 装置と Sweep co-distillation 装置との比較をしたところ、くん蒸1日後の分析値は両装置に差はほとんど認められなかったが、7日後には Acid reflux 装置での分析値の方が明らかに低くなり、14日後には Acid reflux 装置での分析値は検出限界近くまで低下した。MBの抽出法には、現在、Sweep co-distillation 法、Acid reflux 法、水蒸気蒸留法、Acetone-water 法が知られており、今後は抽出法についても検討する必要があると考えられる。

摘 要

MBでくん蒸した小麦中のMB、および、総臭素残留量について、MBは浅香らの方法、総臭素は厚生省の「食品添加物等の規格基準」で定められた方法を用いて調査した。

1. くん蒸条件を変えてMBくん蒸した場合、MB残留量は、1日後1ppmを超えるものがあったがその後

は急速に減少した。しかし、1~3ヶ月後でもわずかであるが検出された。総臭素残留量は高温くん蒸の場合多かったが、許容量の50ppmは越えなかった。また、経日変化はほとんど認められなかった。

2. くん蒸小麦の分析部位別では、ふすまが小麦粉に比べMB、総臭素共多く残留していたが、MBはいずれの部位でも少なく、経日変化はあまり認められなかった。

3. くん蒸小麦をパンに調理した場合、MBは検出されず、総臭素量はわずかに減少した。

4. くん蒸中小麦に収着したMB量と増加した総臭素量を比較したところ、収着量に対する臭素の増加量は、5°Cくん蒸では25%、15°Cでは55~56%、25°Cでは85~100%であった。

引 用 文 献

- 浅香四郎・瀬口宏一郎 (1974) メチルブロマイドの微量分析法, 農業科学, 2: 107-111
- BRIDGES, R.G. (1955) The fate of labelled insecticide residues in food products. III. N-methylation as a result of fumigating wheat with methyl bromide. J. Sci. Food Agr. 6: 261
- DESBAUMES, P. and J. DESHUSSES (1956) Dosage du bromure de methyle adsorbé dans les denrées traitées par cet insecticide. Mitt. Gebiet Lebensm. u. Hyg. 47: 550
- GIBICH, J. and J.R. PEDERSEN (1963) Bromide levels in mill fractions of unfumigated and fumigated wheat. Cereal Sci. Today 8: 345
- 川本 登・楢谷昭夫・星野貴博他 (1973) 臭化メチルくん蒸による3種穀類の残留量, 植防研報 11: 20-25
- 川本 登・秋山博志 (1974) 臭化メチルでくん蒸した植物中の残留臭素定量法の検討, 植防研報, 12: 1-5
- LINDGREN, D.L., F.A. GUNTHER and L.E. VINCENT (1962) Bromine residues in wheat and milled wheat fractions fumigated with methyl bromide. J. Econ. Entomol. 55: 773-776
- LINDGREN, D.L., W.B. SINCLAIR and L.E. VINCENT (1968) Residues in raw and processed foods resulting from post-harvest insecticidal treatments. Residue review. 21: 1-121
- MALONE, B. (1969) Analysis of grains for multiple residues of organic fumigants. J. Assoc. Offic.

- Agr. Chemist. **52**: 800-805
- MALONE, B. (1970) Method for determining multiple residues of organic fumigants in cereal grains. J. Assoc. Offic. Agr. Chemist. **53**: 742-746
- 宮地宏幸・井上市郎・中沢博文・鶴田 理 (1975) く
ん蒸「酸化エチレン」に関する研究 (第8報) 酸化
エチレン-臭化メチル混合くん蒸剤の玄米への残留
とヒドリン類生成について, 食衛誌, **16**: 375-380
- 中北 宏 (1973) 穀物くん蒸剤の毒性と残留について
防虫科学, **38**: 43-66
- SCUDAMORE, K.A. and S.G. HEUSER (1970)
Residual free methyl bromide in fumigated
commodities. Pestic. Sci. **1**: 14-17
- SHUEY, W.C., V.L. YOUNGS and M.E. GETZEN-
DANER (1971) Cereal Chem. **48**: 34
- WINTERINGHAM, F.P.W., R.G. BRIDGES and P.
M. BRIDGES (1955) The fate of labelled in-
secticide residues in food products. II. The
nature of methyl bromide residues in fumigat-
ed wheat J. Sci. Food Agr. **6**: 251