

臭化メチルくん蒸された小麦中の臭化メチル 残留量の減衰調査

秋山 博志・黒川 憲治・渡辺 朋也
川上 房男・石井 泰明
横浜植物防疫所調査研究部調査課

Transitional Changes in the Methyl Bromide Residues after Fumigation on Fumigated Wheat with Methyl Bromide. Hiroshi AKIYAMA, Kenji KUROKAWA, Tomonari WATANABE, Fusao KAWAKAMI and Yasuaki ISHII (Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 22: 107-110 (1986).

Abstract: Transitional changes of methyl bromide (MB) residues in wheat after fumigation with MB for 24 hours at a rate of 41 g/m³ or for 48 hours at a rate of 24 g/m³ were studied. Fumigation and posttreatment storage temperature was 15°C and a load factor was 0.65 kg/l. The specially designed 5-litre glass jar equipped with a septum for gas injection and sampling and two stop cocks for aeration were used for fumigation and posttreatment storage. After fumigation, wheat was aerated for 1 or 2 hours at a rate of 200 ml/min. The effects of 5 repetitions of aeration (aerated for 2 hours per day at a rate of 200 ml/min 5 days followed by the treatment) on the residues were also studied. MB liberated from the sample was trapped into cooled ethanol (below -70°C). This solution was determined by a gas chromatograph equipped with a flame ionization detector (FID). Recovery was 92.2% at 2 ppm, with the detection limit of 0.02 ppm. The residues of MB 1 day after fumigation were 6.78, 8.87 ppm at 24-hour exposure; 41 g/m³ and 3.34-5.13 ppm at 48-hour exposure; 24 g/m³. The residues were related to the concentrations of MB desorbed from wheat after aeration in headspace of fumigation jar. The residues decreased exponentially. The rate of residue disappearance was greater at 1 aeration than at 5 aerations. The days required for residue disappearance were 30, 35 days for 24-hour exposure at 1 aeration, 25, 35 days for 48-hour exposure at 1 aeration and 18 days for 48-hour exposure at 5 aerations.

緒 言

臭化メチル（以下MBと略）は植物検疫において殺虫用のくん蒸剤として広く使用されている。しかしくん蒸剤として卓越した性質を有するMBも人体に対して毒性を有することから、その使用に際しては使用者の安全、環境の汚染、被くん蒸物への残留毒性等に留意しなければならない。従来、くん蒸剤は一般にくん蒸後被くん蒸物から速やかに脱着し、残留しにくいといわれてきたが、安友ら（1980）はMBくん蒸した小麦を浅香ら（1974）の方法で分析した結果、くん蒸後1～3か月経過しても、0.03 ppm前後のMBを検出している。そこで我々は植物検疫くん蒸で行われるサイロくん蒸の模擬試験として気密性の高いくん蒸びんを用いて小麦のMBくん蒸を行い、くん蒸処理後の排気条件が小麦中のMB残留量の経時的減衰に与える影響を調査したので報告する。本調査ではMBを直接

測定できる上村ら（1979）の方法を用いた。この方法による検出限界は0.02 ppmであった。

材料および方法

1. 小麦のくん蒸方法およびくん蒸後の排気・保存方法

試料の小麦（カナダ産 Western red spring 種）を内容積約5 lのくん蒸びんを用い、くん蒸した。このくん蒸びんは秋山ら（1984）がくん蒸剤の殺虫試験用に考案したものである。くん蒸方法は安友ら（1980）の方法に従った。くん蒸条件および排気条件は第1表に示した。排気は側栓から吸引して行った。排気後小麦は密栓したくん蒸びん中で15°Cで保存した。これらの調査は排気条件を変えて2回行った。

第1表 くん蒸条件およびくん蒸後の排気条件

試験区	くん蒸条件				くん蒸後の排気条件	
	薬量 mg/l	時間 hr	温度 °C	収容比 kg/l		
1 回 目	48時間くん蒸 1回排気	24	48	15	0.65	75ml/min. で1時間、続けて 200ml/min. で1時間
	48時間くん蒸 5回排気	24	48	15	0.65	1回目同上、2回目以降は24時間 おきに200ml/min. で1時間
	24時間くん蒸 1回排気	41	24	15	0.65	200ml/min. で2時間
2 回 目	48時間くん蒸 1回排気	24	48	15	0.65	200ml/min. で1時間
	48時間くん蒸 5回排気	24	48	15	0.65	上と同じ条件で24時間おきに5回 くり返した
	24時間くん蒸 1回排気	41	24	15	0.65	200ml/min. で1時間

2. MB ガス濃度測定

くん蒸中およびくん蒸後の残存ガス濃度の測定はくん蒸びんのシリコン樹脂セプタムを通して直接マイクロシリンジでガスを採取し、ガスクロマトグラフで定量した。

3. MB 残留分析

上村ら(1979)の方法を一部改良して分析した。

(1) 試薬および装置

エタノール: 残留農薬試験用

臭化メチル: 特級

アセトン

ドライアイス

捕集装置: 第1図に示す

粉碎機: 松下電器産業 MK-52 型

ガスクロマトグラフ: 日立製作所 163 型, 島津製作所 GC-6AM (共に FID 検出器付)

データ処理装置: 島津製作所クロマトパック C-R1A, C-R1B

(2) ガスクロマトグラフィー条件

カラム: ガラス製, 3 mm i.d. × 5 m

充てん剤: 20% Ucon oil 50 LB 550 X on chromosorb W · AW 80~100 mesh

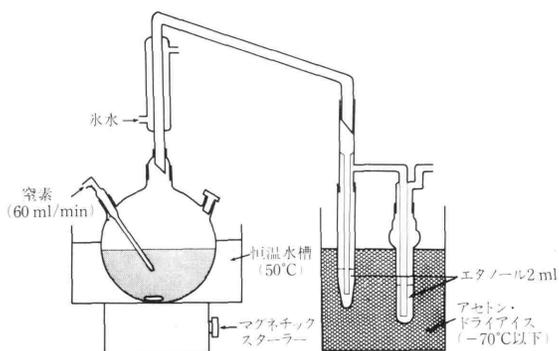
カラム温度: 163 型 45~150°C, GC-6AM 50~150°C; 初期温度保持時間 6 分, 昇温速度 15°C/min

注入口・検出器温度: 155°C

キャリアガス(窒素)流量: 40 ml/min

水素流量: 35 ml/min

空気流量: 163 型 0.5 l/min, GC-6AM 1.0 l/min



第1図 臭化メチルの捕集装置

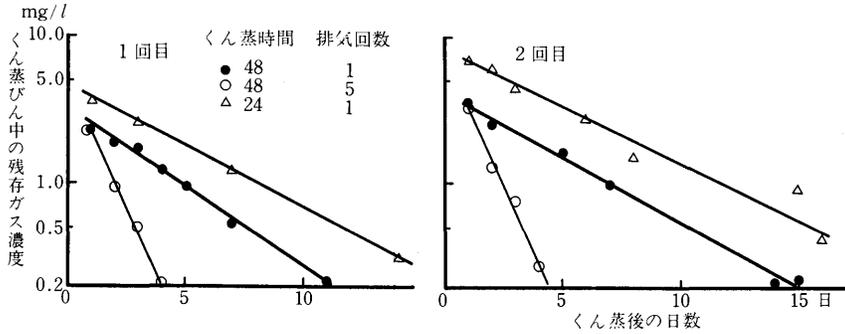
RANGE: 10²

(3) 検量線の作成

臭化メチル 1 g をエタノールに溶解し, 100 ml として一次標準液とした。一次標準液を希釈調整し, その 10 μl をガスクロマトグラフに注入した。データ処理装置を用いたピーク面積法により検量線を求めた。

(4) 分析操作

試料をくん蒸びんから採取後直ちにその 50 g を粉碎機で 20 秒間粉碎し, 捕集装置のフラスコにドライアイスで冷却したエタノール 50 ml とともに入れた。冷却水 175 ml を加え, 直ちに栓をした。恒温水槽 50°C, 窒素ガス通気量 60 ml/min の条件で 2 時間通気を行い, MB を追い出した。この間フラスコ内の試料をマグネチックスターラーで攪拌した。追い出された MB はエタノール 2 ml が各々入った捕集管 2 本に捕集した。捕集の間, 捕集管はアセトン・ドライアイスで -70°C 以下に冷却した。捕集後, その日のうちに前記ガスクロマトグラフィー条件で捕集液 10 μl をガスク



第2図 くん蒸時間およびくん蒸後の排気回数と、くん蒸びん中の残存ガス濃度の関係

ロマトグラフに注入して定量した。

(5) 検出限界

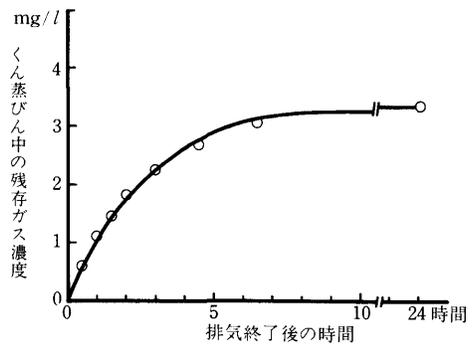
最小検出量 4.5 ng, 最終液量 2.2 ml, 注入量 10 μl とすると検出限界は試料 50 g で 0.02 ppm である。

(6) 回収試験

フラスコ中の試料 50 g に 2 ppm 相当の MB 標準液を添加し, 上記分析操作に従って回収試験を行った。回収率は第1および第2捕集管で各々76.0%, 16.2% で計 92.2% であった。

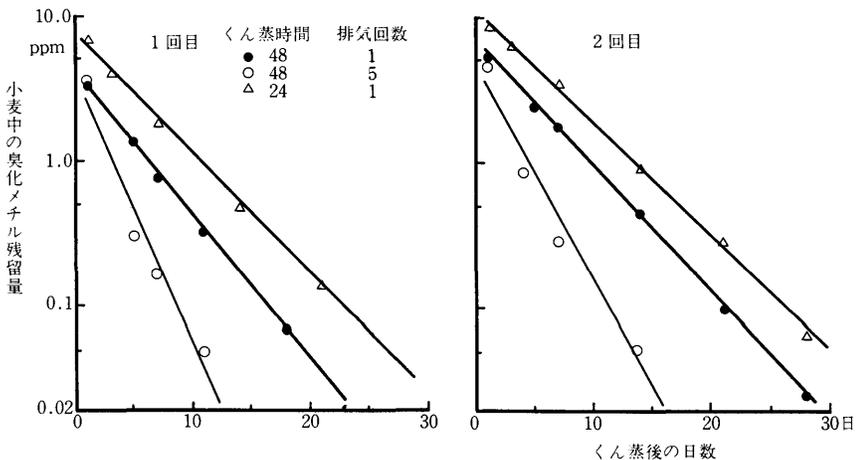
結果および考察

排気後のくん蒸びん中の MB 残存ガス濃度を第2図に示した。この図で排気回数が5回の場合のプロットは排気開始直前の残存ガス濃度である。排気終了直後の残存ガス濃度はすべて検出限界(0.2 mg/l)以下であった。排気終了直後から MB が小麦から脱着して残

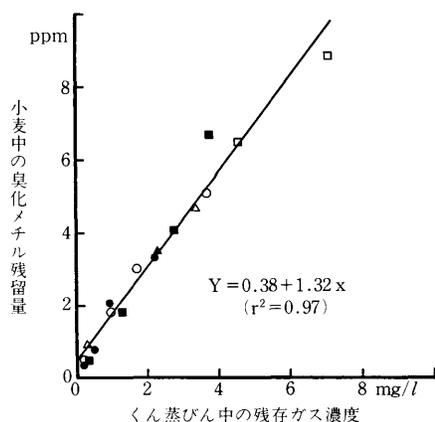


第3図 排気終了後の時間とくん蒸びん中残存ガス濃度の1例(48時間くん蒸1回排気後の経過曲線, 排気直前のガス濃度は9.13 mg/lであった。排気条件は200 ml/min. で1時間。)

存ガス濃度が増加してくるが, その経時変化の一例を第3図に示した。



第4図 くん蒸後の日数と、小麦中の臭化メチル残留量の関係(排気5回の場合のくん蒸後4日目までのプロットは排気開始直前に採取した小麦の残留分析値である。)



第5図 残存ガス濃度と臭化メチル残留量の関係

- ○ 48時間くん蒸・排気1回
- ▲ △ " " " "・排気5回
- □ 24時間くん蒸・排気1回
- ▲ ■ 各々1回目, ○ △ □ 各々2回目分析

小麦中のMB残留分析結果を第4図に示した。小麦中のMB残留量が検出限界以下となるのに最高35日かかった。秋山ら(1986)は小麦中の残留量はくん蒸後4日目で検出限界(0.02 ppm)以下か、またはそれに近い値であったと報告している。この違いは今回の調査ではくん蒸後の試料の保存を非常に気密性の高いくん蒸びん中で行ったのに対し、秋山ら(1986)は試料小麦をくん蒸後ビニール袋中で保存しているため、小麦からのMBの脱着が早かったためと考えられる。

第5図に残留分析に供する直前に測定したくん蒸びん中の残存ガス濃度と小麦中の残留分析値の関係を示

した。第5図は小麦中のMB残留量はくん蒸条件に関係なく、くん蒸びん中の残存ガス濃度に強く影響されることを示している。すなわち、くん蒸びん中は雰囲気中のMBガスと小麦中に吸着されたMBが平衡状態にあり、MBが小麦中へ吸着分解されてその絶対量が減少し、それに伴って小麦中のMB残留量も減少したと考えられる。したがって、雰囲気中のMBガス濃度を低く抑えることでMB残留量を減少させることができる。

以上のことから、小麦中のMB残留量を減少させるには、くん蒸終了後速やかに残存ガスを排気し、その後は小麦から脱着してくるMBガスを適時排気することによって残存ガス濃度を低く抑えることが有効な方法と考えられる。またMB薬量の多い24時間くん蒸よりも、薬量の少ない48時間くん蒸の方がMB残存ガス濃度を低く抑えるのに有利であった。

参考文献

- 秋山博志・黒川憲治(1984) 貯穀害虫の臭化メチル感受性に関する研究. 植防研報 20: 7-15.
- 秋山博志・黒川憲治・渡辺朋也・川上房男・石井泰明(1986) 臭化メチルクん蒸された植物およびその加工食品中の臭化メチル残留量. 植防研報 22: 129-131.
- 上村 尚・西島基弘・永山敏廣・斎藤和夫・安田和男・井部明広・牛山博文・直井家壽太(1979) 農産物中の残留臭化メチル分析法. 食衛誌 20: 257-261.
- 安友 純・李 雅雄・黒川憲治・川本 登(1980) 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. 植防研報 16: 67-72.