

臭化メチルく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

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

Residues of Methyl Bromide in Onions and Raw Rice Fumigated with Methyl Bromide and Effect of Milling and Baking Processing on the Residues of Methyl Bromide in Wheat Fumigated 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: 129-131 (1986).

Abstract: The methyl bromide (MB) residues in onions and unpolished raw rice fumigated with MB according to the fumigation schedule of Japanese plant quarantine treatment were determined. The effects of milling and baking processing of fumigated wheat 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). The recoveries at 2 ppm were 88.5%, 88.4%, 89.2%, 74.0%, 86.6% and 85.6% from onion, unpolished raw rice, wheat, bran, flour and bread, respectively, with the detection limit of 0.02 ppm. The residues in onion and unpolished raw rice disappeared 2 to 3 days and 1 to 4 days after fumigation, respectively. The residues in wheat, flour and bran were less than or as low as detection limit (0.02 ppm) 4 to 5 days after fumigation. No residues were detected in bread.

ま え が き

臭化メチル（以下MBと略）でくん蒸された農産物中のMB残留量を調査した。農産物としてタマネギ、玄米を分析した。また、MBくん蒸した小麦を製粉、製パンする過程におけるMB残留量の減衰を調査した。本試験を行うにあたり、製粉、製パンを引き受けていただいた日本製粉横浜工場の担当者ならびに農産物試料の入手に御協力いただいた横浜植物防疫所業務部の関係各位に厚く御礼申し上げる。

材料および方法

1. 農産物のくん蒸条件

タマネギおよび玄米のくん蒸条件を第1表に、製粉、製パン加工用の小麦のそれを第2表に示した。くん蒸びんを用いたくん蒸の場合、安友ら（1980）の方法に従ってMBの注入を行った。くん蒸中のガス濃度はマイクロシリンジを用いて、シリコン樹脂セブタムを通して直接くん蒸びんからガスを採取し、ガスクロマト

グラフで測定した。倉庫で植物検疫くん蒸した場合のガス濃度は干渉計型ガス検定器（理研式18型）による測定値である。

2. 小麦の加工

加工用の小麦はくん蒸後紙袋に入れて室温で保存し、くん蒸後4日目に製粉した。小麦粉およびふすまは室温で保存し、製粉した翌日に中種法で製パンした。分析に供する小麦はくん蒸後分析までビニール袋に入れて、 15°C で保存した。同様に分析に供する小麦粉、ふすまおよびパンはそれぞれ製粉後、製パン後から分析までビニール袋中で 15°C で保存した。小麦はくん蒸後4日目、小麦粉、ふすまは5日目、パンは6日目に分析した。

3. MB分析法

MB残留分析は上村ら（1979）の方法を一部改良して（秋山ら；1986）行った。ただし、分析に供する試料の前処理は、試料によって各々次のように行った。

① タマネギ・パン

第1表 臭化メチル残留分析結果——タマネギ、玄米

植物名 (産地・品種)	くん蒸条件				くん蒸中の ガス濃度 mg/l	くん蒸後 経過 日数	臭化メチル 残留量 ppm		
	薬量 g/m ³	温度 ℃	くん蒸時間 hr	収容比 t/m ³				くん蒸施設	
タマネギ (香川県 三豊郡)	48.5	15	3	0.33	くん蒸びん (27l)	10分後 78.5 3時間後 68.1	無処理 1 3	<0.02 0.80 <0.02	
	48.5	12~12.5	3	0.0087 [キウイフルーツ (0.037)と相倉]	A級倉庫	10分後 39.7 2時間後 36.0	1 2	0.27 <0.02	
玄米 (韓国産 水稲うるち)	—	—	—	—	—	—	無処理	<0.02	
	9	—	48	0.29	A級倉庫	開放時上・中・下 6.6	2	<0.02	
	9	—	48	0.29	A級倉庫	" " 6.8	2	<0.02	
	9	—	48	0.29	A級倉庫	" " 6.2	4	<0.02	
	9	—	48	0.29	A級倉庫	" " 6.1	4	<0.02	
	9	—	48	0.29	A級倉庫	" " 6.3	4	<0.02	
	9	—	48	0.29	A級倉庫	" " 7.8	4	<0.02	
	9	—	48	0.273	A級倉庫	" " 8.0	4	<0.02	
	—	—	—	—	—	—	—	無処理	<0.02
	9	—	48	0.20	A級倉庫	開放時上・中・下 5.2 " " 5.0	2	<0.02	
10	—	48	0.21	B級倉庫	開放時上 6.2 " 中5.8 下 5.0	2	<0.02		
12	—	48	0.28	C級倉庫	開放時上・中・下 5.0	2	<0.02		
—	—	—	—	—	—	—	無処理	<0.02	
10	—	48	0.29	B級倉庫	開放時上・中・下 3.5	1	<0.02**		
10	—	48	0.29	B級倉庫	" " 3.5	2	<0.02		
14	—	24	0.25	A級倉庫	" " 6.2	3	<0.02		
14	—	24	0.29	A級倉庫	" " 6.3	3	<0.02		
14	—	24	0.29	A級倉庫	" " 6.4	3*	<0.02**		
14	—	24	0.29	A級倉庫	" " 6.4	4*	<0.02		

- (1) タマネギはくん蒸後網袋に入れ、5℃で保存した。
(2) 玄米はくん蒸後ビニール袋または紙袋に入れ、室温で保存した。
(3) 分析用の玄米試料はくん蒸終了の翌日に倉庫から採取した。ただし*はくん蒸終了の3日目に採取した。
(4) **は検出限界値(0.02ppm)以下であったが、クロマトグラムには臭化メチルのピークがわずかに認められた。
(5) 倉庫の等級は植物防疫法関連法令の輸入植物検疫規程(昭和25年7月8日、農林省告示第206号)別表第4、倉庫の基準に掲げる等級である。A、B、C級は各々くん蒸ガス保有力(空倉庫で臭化メチル10g/m³を使用した場合の48時間後のガス残存率)が70%、55%、40%以上のものを言う。
(6) くん蒸中のガス濃度はマイクロシリンジを用いて、くん蒸びんにとりつけられたシリコン樹脂セプトラムを通して直接くん蒸びんからガスを採取し、ガスクロマトグラフで測定した。倉庫で植物検疫くん蒸した場合、ガス濃度は干渉計型ガス検定器(理研式18型)による測定値である。

試料50gにドライアイスで冷却したエタノール40mlまたは100mlを加え、1分間ホモジナイザー(日本精機)でホモジナイズした。ホモジナイズはアセトン・ドライアイスで試料を冷却しながら行った。ホモジナイズした試料を捕集装置のフラスコに入れ、蒸留水をそれぞれ140mlまたは350ml加え、直ちに栓を

した。

② 玄米・小麦

試料50gを粉碎機(松下電器産業、ナショナルコーヒーマル、MK-52型)で20秒間粉碎し、捕集装置のフラスコにエタノール50mlと共に入れた。蒸留水175mlを加え、直ちに栓をした。

第2表 臭化メチル残留分析結果——小麦およびその加工品

植物名 (産地・品種)	小麦のくん蒸条件					くん蒸中の ガス濃度 mg/l	小麦および その加工品	くん蒸 後の経過 日数	臭化メチル残留量 ppm
	薬量 g/m ³	温度 ℃	くん蒸時間 hr	収容比 t/m ³	くん蒸施設				
小麦 (USA産 ノーザンズ プリング種)	-	-	-	-	-	-	小麦	無処理	<0.02
							小麦粉	"	<0.02
							ふすま	"	-
							パン	"	<0.02
							小麦	4	<0.02
							小麦粉	5	0.03
							ふすま	5	<0.02, 0.02, 0.02
							パン	6	<0.02
							小麦	無処理	<0.02
							小麦粉	"	<0.02
小麦 (カナダ産 ウエスタン レッドスプ リング種)	-	-	-	-	-	-	ふすま	"	<0.02
							パン	"	<0.02
							小麦	4	<0.02, 0.03, 0.03
							小麦粉	5	<0.02
							ふすま	5	<0.02
							パン	6	<0.02
							小麦	4	<0.02, 0.03, 0.03
							小麦粉	5	<0.02
							ふすま	5	<0.02
							パン	6	<0.02

③ 小麦粉・ふすま

試料 50 g を捕集装置のフラスコにエタノール 50 ml または 100 ml と共に入れ、蒸留水をそれぞれ 175 ml または 300 ml 加え、直ちに栓をした。

未くん蒸試料 50 g を上述に従って前処理し、2 ppm 相当の MB 標準液を添加して回収試験を行った。回収率はタマネギ 88.5%、玄米 88.4%、小麦 89.2%、ふすま 74.0%、小麦粉 86.6%、パン 85.6% であった。

結果および考察

タマネギおよび玄米の MB 残留分析結果を第 1 表に、小麦およびその加工品の MB 残留分析結果を第 2 表に示した。タマネギはくん蒸後 2~3 日目には MB の残留は認められなかった。玄米は試料採取から 1 日以上紙袋中で保存した場合、MB の残留は認められなかった。しかしくん蒸終了後 1 日以上経過していても、試料を倉庫から採取した直後に（数時間後）分析すると検出限界以下ではあるが、クロマトグラム上には MB のピークが認められた。小麦粉およびふすまについてはカナダ産ウエスタン・レッド・スプリング種で検出限界以下であったが、USA 産ノーザン・スプリング種で検出限界に近い残留が認められた。このノーザン・スプリング種の分析では原料である小麦粒の残留

量は検出限界以下であった。これはくん蒸後小麦粒として分析した小麦と加工に供した小麦の保存状態が異なっていたためと考えられる。パンについてはいずれの品種でも MB の残留は認められなかった。今回の調査ではくん蒸した試料を採取後気密性の良くない紙袋または、ビニール袋中で少量ずつ保管して分析した。実際のくん蒸では排気後気密性の高い施設で保管している。気密性の良い容器に保管した場合にはかなり長期間 MB が残留することが明らかにされていることから（秋山ら, 1985）、今後 MB 残留量の調査を行う際には、植物検疫で実際に行われる方法で保存し、残留分析を行う必要があろう。

参考文献

- 秋山博志・黒川憲治・渡辺朋也・川上房男・石井泰明 (1986) 臭化メチルくん蒸された小麦中の臭化メチル残留量の減衰調査。植防研報 22: 107-110
 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・杵 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.