

臭化メチルでくん蒸したサヤインゲン中の 臭化メチル及び総臭素残留量

空 雅雄・元島 俊治・川上 房男

横浜植物防疫所

Methyl Bromide and Total Bromide Residues in String Beans Fumigated with Methyl Bromide. Masao MOKU, Shunji MOTOSHIMA and Fusao KAWAKAMI (Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* **23**: 83-86 (1987)

Abstract: Methyl bromide and total bromide residues were determined in string beans after fumigation with 35 g/m³ of methyl bromide for 2.5hr at 20°C, with a load factor of 0.1Kg/ℓ. Following by 1hr aeration, fumigated string beans for residue analysis of methyl bromide and total bromide were stored at 20°C (or 9~17°C) and 14~28°C, respectively. The residues were analyzed according to improved method of MALONE (1969) and FAIDALL and SCUDAMORE (1980) for methyl bromide and that of FAO/WHO for total bromide. The residues of methyl bromide were very low between 2.7~3.4ppm at immediately after the aeration, 0.04ppm at 4hr after aeration and decreased rapidly to the detection limit (0.005ppm) within 21hr. Total bromide residues were in the range of 17~24ppm.

はじめに

サヤインゲンは、ウリミバエの寄主植物であるためウリミバエの発生地域である沖縄県や奄美群島から未発生地域へ移動するにはEDBくん蒸処理を行わなければならない。

しかし、EDBくん蒸処理を行った場合、サヤインゲン中のEDB残留量をなくすためくん蒸後の排気に長時間かける必要がある。

このようなことから、那覇植物防疫事務所や門司植物防疫所名瀬支所において、EDBに代わる消毒方法として臭化メチル(以下MBと略す)による消毒方法について検討された。

その結果、MB 35g/m³・2.5時間・温度15~20°C・収容比0.11kg/l又は、MB 35g/m³・2時間・温度20°C・収容比0.11kg/lでウリミバエは完全殺虫され、また害害については、一部の品種に褐色斑が認められたものの商品価値を大きく損うほどではなく実用化が可能であることがわかった(植防研報第22号)。

そこで、我々はこの方法で処理されたサヤインゲン中のMB残留量及び総臭素残留量について調査したので報告する。

材料及び方法

1. くん蒸及び試料の保管

MB残留分析に使用したサヤインゲンは、熊本県産すじなしMサイズを用い、総臭素残留分析には、沖縄県産ケンタッキーワンダーMサイズを用いた。

くん蒸は、MB 35 g/m³・2.5時間・温度20°C・収容比0.1 kg/lの基準で、約29ℓのガラス製くん蒸ビンに試料を入れ、安友ら(1980)の方法に従ってくん蒸し、くん蒸中は常時攪拌した。くん蒸後は、ドラフト内で1時間ガス抜きを行った後第1表及び第2表に示した温度に保管した。

2. MBの残留分析法

MBは、MALONE(1970)及びFAIRALL and SCUDAMORE(1980)の方法を改良した方法を用いて、20°Cに保管したものは排気終了直後、24時間後及び48時間後に、室温に保管したものは4時間後、21時間後及び48時間後にそれぞれ分析した。

(1) 試薬及び装置

エチルアルコール	: 残留農薬試薬用
n-ヘキサン	: ♪
アセトニトリル	: ♪

無水硫酸ナトリウム： 残留農薬試薬用
 ヨウ化メチル： 試薬特級
 塩化ナトリウム： 〃
 硫酸： 〃
 捕集装置： 第1図に示す
 ガスクロマトグラフ： 日立製作所製 163型
 (ECD付)
 データ処理装置： 島津製作所製
 クロマトパックC-R3A

(2) ガスクロマトグラフィー条件

カラム： ガラス製 ϕ 3mm×4m
 充填剤： 20% Apiezon grease L/
 Chromosorb W AW (60~80mesh)
 温度： カラム60℃,
 注入口・検出器 190℃
 キャリアーガス： 窒素 30ml/min
 Range： 10^2

(3) 検量線の作成

n-ヘキサンを用いてヨウ化メチルの100 ppb 標準液を作成し、これを原液として1.5 ppb~30 ppbの範囲の濃度で数点標準液を調整した。この2 μ lをガスクロマトグラフに注入し、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) 分析法

試料40gを細切りにし、アセトニトリル60ml, 1N硫酸20ml (最終液のpHが3~4) と共に1l容ニロフラスコに入れ一夜室温で放置した。翌日蒸留水240mlを加え、捕集装置にセットした。ニロフラスコを50℃の湯浴に浸し、マグネチックスターラーで激しく攪拌しながら窒素50ml/minで通気し、2時間臭

化メチルを抽出した。

抽出した臭化メチルを、あらかじめエチルアルコール10mlを入れた第1捕集管、第2捕集管及び脱水管に捕集した。

捕集終了後、エチルアルコール(捕集液)を合せて全量30mlとした。

捕集液の3mlを30ml容共栓付試験管に移し、約0.1gのヨウ化ナトリウムを加えて溶解し、密栓後40℃で60分間反応させヨウ化メチルとした。

反応終了後冷却し、n-ヘキサン5ml、塩化ナトリウム水溶液(塩化ナトリウム60gを水300mlに溶解)15mlを加え振盪抽出し、氷水中で静置後、n-ヘキサン層を30ml容共栓付試験管に駒込ピペットを用いて移した。同様にn-ヘキサンによるヨウ化メチルの抽出操作を3回繰返した。

n-ヘキサンを用いて20mlに定容し、無水硫酸ナトリウム3gを加えて脱水した。

この溶液2 μ lを前記条件に設定したECD付ガスクロマトグラフに注入して測定した。

(5) 分析値の算出

検量線から得られたヨウ化メチルの検出量をApgとすると、最終液量20ml、ガスクロマトグラフ注入量2 μ l、試料採取量4g(試料40g採取し、30mlのエチルアルコールに捕集して、その3mlを分取)であるから、

$$\text{残留量(ppm)} = \frac{A [\text{pg}] \times 0.669 \times 20 [\text{ml}]}{4 [\text{g}] \times 1000 \times 2 [\mu\text{l}]}$$

* 換算係数：臭化メチルの分子量/ヨウ化メチルの分子量

$$94.94 / 141.94 = 0.669$$

(6) 検出限界

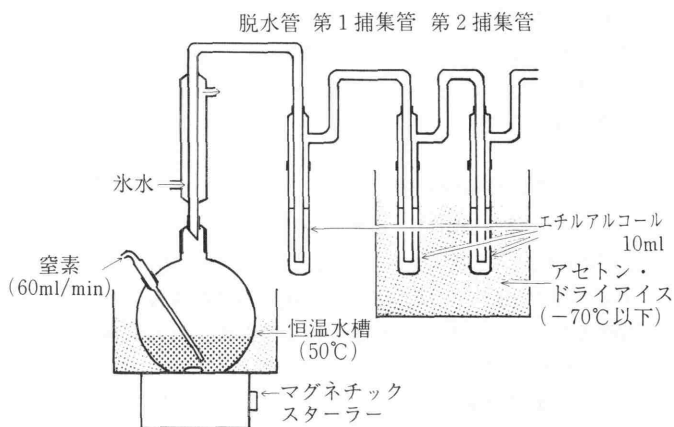
最小検出量は、ヨウ化メチルとして3pgであるので計算式より0.005ppm(5ppb)である。

(7) 回収率

エチルアルコールにMBをとかして10ppmの溶液を調整した。これを未処理のサヤインゲンを入れたフラスコに2ml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99.5%であった。

3. 総臭素の分析法

FAO/WHO 推奨法を改良した厚生省の「食品添加物の規格基準」で定められている方法(植防研報第12号)により、くん蒸1日及び3日後にそれぞれ分析した。



第1図 臭化メチルの捕集装置

第1表 臭化メチルくん蒸したサヤインゲン中の臭化メチル残留量

(ppm)

試料	くん蒸年月日	残存ガス濃度	くん蒸後の経過日数	臭化メチル残留量	備考
熊本県産 すじなし Mサイズ	—	—	無処理	<0.005	20℃で保管
	60.11.11.	22.2	直後	3.03	
	〃	〃	1	<0.005	
〃	〃	〃	2	<0.005	
〃	—	—	無処理	<0.005	室温(9~17℃)で保管
	60.11.26.	21.9	4時間後	0.042	
	〃	〃	21時間後	<0.005	
	〃	〃	48時間後	<0.005	

くん蒸条件 薬量：35g / m³ 温度：20℃ 時間：2.5hr 収容比：0.1 kg/l

第2表 臭化メチルくん蒸したサヤインゲン中の総臭素残留量

(ppm)

試料	くん蒸年月日	残存ガス濃度	くん蒸後の経過日数	総臭素残留量	備考
沖縄県産 ケンタッキーワンダー Mサイズ	—	—	無処理	<1.2.2	室温(15~23℃)で保管
	61.5.12.	24.3	1	24	
	〃	〃	3	23	
〃	—	—	無処理	<1	室温(14~28℃)で保管
	61.5.19.	25.4	1	19	
	〃	〃	3	17	

くん蒸条件 薬量：35g / m³ 温度：20℃ 時間：2.5hr 収容比：0.1 kg/l

結果及び考察

1. MB 残留量

MBの残留分析結果を第1表に示した。

くん蒸後20℃に保管したサヤインゲン中のMBは、排気終了直後に約3ppm残留していたが、24時間後には検出限界未満であった。室温(9~17℃)に保管したものでは4時間後0.04ppmで排気終了直後の1/100にまで急速に減衰し、21時間後には検出限界未満となった。

沖縄県や奄美群島から大阪、東京の市場へのサヤインゲンの出荷状況を見ると、ガスの排気終了3~4時間後には飛行機に積み込まれ、14~15時間後には競売にかけられ、早ければ20~21時間後には消費者の食卓の上の時間的経過になっているので、サヤインゲン中のMB残留量については、くん蒸後の減衰速度及びサヤインゲンの流通経過の点から、問題はないと考えられる。

2. 総臭素残留量

総臭素の分析結果を第2表に示した。

総臭素残留量の経日変化は認められず、残留量は17~24ppmの範囲であった。

摘 要

1. MBくん蒸(MB 35g/m³・20℃・2.5時間・収容比0.1 Kg/l)されたサヤインゲン中のMBをB. MALONE及びR. J. FAIRALLらの方法を改良した方法により、及び総臭素残留量をFAO/WHO推奨法を改良した方法によりそれぞれ残留量を調査した。

2. MBはくん蒸後急速に減衰し、21時間後には検出限界(0.005ppm)未満であった。総臭素は17~24ppmの範囲であった。

引用文献

- MALONE, B. (1969) Analysis of Grains for Multiple Residues of Organic Fumigants. *J. of AOAC* **52** (4) 800-5
- FAIRALL, R. J. and K.A. SCUDAMORE (1980) Determination of Residual Methyl Bromide in Fumigated Commodities Using Derivative Gas-Liquid Chromatography

Analyst, Maech. Vol. 105 pp. 251-256

- 田中健治・砂川邦男・小田義勝(1986)サヤインゲンに寄生したウリミバエの臭化メチルくん蒸による殺虫試験および南西諸島産サヤインゲンの薬害試験. *植防研報* **22**: 67-78
- 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