

臭化メチルくん蒸における穀類の 臭素残留量に関する調査

II. くん蒸時間及びくん蒸温度と臭素残留量

赤川 敏幸・藪田 重樹・岸野 秀昭
松岡 郁子・後藤 睦郎・相馬 幸博
横浜植物防疫所調査研究部調査課

Total Bromide Residues in Cereal Grains Fumigated with Methyl Bromide. II. Effect of Fumigation and Temperature to Bromide Residues. Toshiyuki AKAGAWA, Shigeki YABUTA, Hideaki KISHINO, Ikuko MATSUOKA, Muturo GOTO and Yukihiro SOMA (Research Division, Yokohama Plant Protection Station). 1-16-10, Shinyamashita, Naka-ku, Yokohama 231, Japan. *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 30: 19-25 (1994).

Abstract: Grains of wheat, maize and buckwheat were fumigated with methyl bromide for the various durations and temperatures at the dose of 32 g/m^3 and at the loading ratio of 0.5 commodity weight of tons/chamber space of cubic meters. After fumigation treatment, they were put in the paper bags for the aeration for 24 hours and were analyzed bromide residues with the incinerations-titration method prescribed in the Food Sanitation Law. The amount of methyl bromide sorption does not differ significantly at the various fumigation temperatures, while bromide residue responds with the increase of the temperature and of the fumigation duration respectively. These results of the experiments show that the amount of absorption increases with higher temperatures and with longer fumigation duration respectively. Furthermore, results so far show that amount of bromide residues responds most with fumigation temperature and loading ratio.

Key words: fumigation, residues, methyl bromide, bromines

はじめに

臭化メチル(以下MB)くん蒸した穀類の臭素残留量に及ぼす要因には、被くん蒸物の種類、薬量、収容比、温度、くん蒸時間等が考えられる。相馬ら(1994)は、“臭化メチルくん蒸における穀類の臭素残留量に関する調査I”(以下試験I)で、数種の穀類についてくん蒸時間及び温度を一定にし、薬量及び収容比を変えてくん蒸した場合の臭素残留量に与える影響について調査した。ここでは、くん蒸時間及び温度を変えてくん蒸を行い、くん蒸中のガス濃度から臭素吸着量及びガス濃度・くん蒸時間積算値(以下CT値)等を計算し、臭素残留量との関係について調査した。また、試験Iの結果を合わせて臭素残留量に影響する諸要因を解析したので報告する。

材料及び方法

1. 供試穀類及びくん蒸条件

供試穀類は、試験Iの結果に基づきMB吸着性及び臭素残留量を考慮して、アメリカ産小麦(DNS)、アメリカ産トウモロコシ(イエローコーン)及びアメリカ産ソバの3品目を用いた。

くん蒸温度に関する調査は、5、15及び25°Cの3区分について、薬量、収容比及びくん蒸時間をそれぞれ 32 g/m^3 (トウモロコシのサイロ検疫くん蒸薬量)、 0.5 t/m^3 及び48時間に設定して実施した。

くん蒸時間に関する調査は、24、48及び72時間の3区分について、薬量、収容比及びくん蒸温度をそれぞれ 32 g/m^3 、 0.5 t/m^3 及び15°Cに設定して実施した。

2. くん蒸及び試料の保管方法

試料は試験開始まで5°Cに保管し、くん蒸日の前日から各設定くん蒸温度に順化した。

くん蒸にあたっては、容量約1.2ℓガス投薬用セブタ

ム付ガラス製くん蒸びんに一定量の穀類を収容して密封し、バイアルビンに詰められたMBをガス化させながら一定量注射器で採取して投薬した。くん蒸は2反復した。

くん蒸終了後、くん蒸容器の蓋を開け2時間通風した後、試料を紙封筒に収容した。この試料は、くん蒸温度に24時間保管した後分析に供した。

3. くん蒸中のMBガス濃度の測定

くん蒸中のガス濃度の測定は、FID検出器付ガスクロマトグラフ(GC-8A島津製作所製)を用い、設定したくん蒸時間に合わせて投薬10,30分及び1,2,3,6,24,48,72時間後の7~9回行った。ガスクロマトグラフの操作条件は次のとおりである。

注入口温度: 110°C

カラム: 2m 10% SE-30/クロモソルブW AW(80-100メッシュ)

カラム温度: 85°C

検出器: FID

水素流量: 0.6 kg/cm²

空気流量: 0.5 kg/cm²

検出器温度: 110°C

キャリアーガス: 窒素ガス

キャリアーガス流量: 1.5 kg/cm²

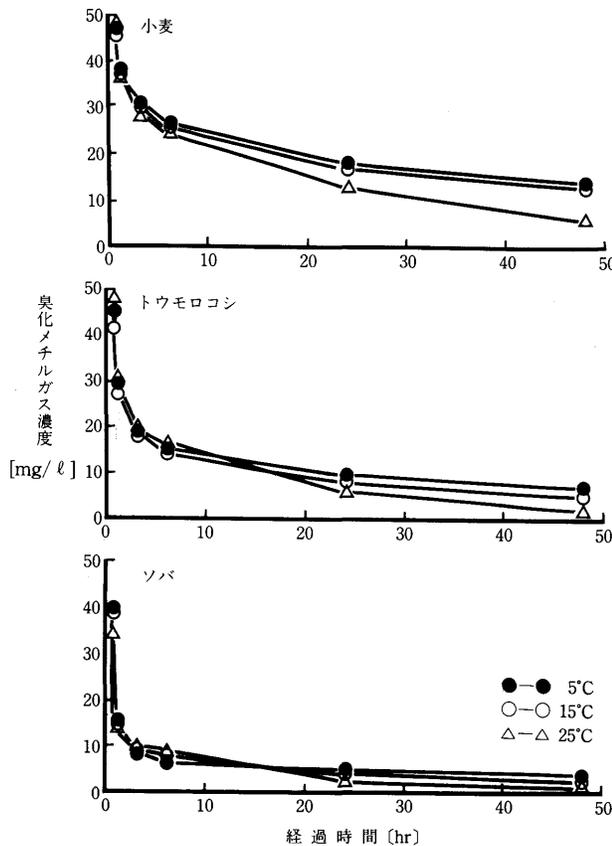
試料注入量: 50 μl

くん蒸中のガス濃度の経時変化を第1図及び第2図に示した。

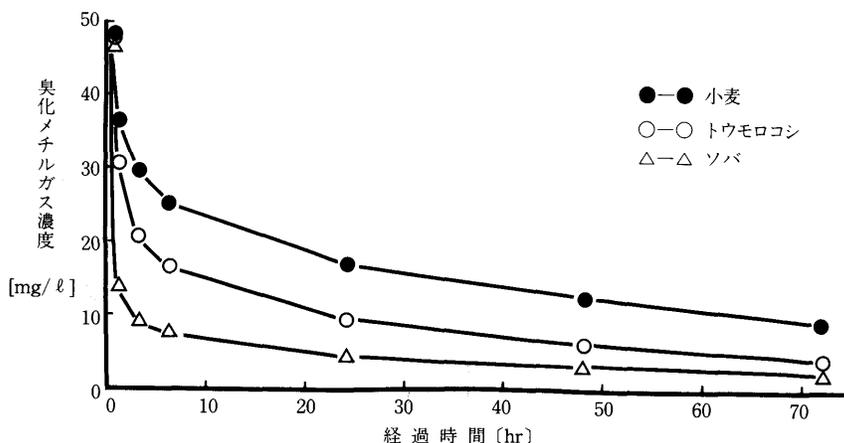
また、CT値は、くん蒸開始10分後からのMBガス濃度から算出した。

4. 臭素の残留分析

臭素の残留分析は、食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準」(平成5年5月1日一部改正)の分析方法(灰化→滴定)に従った。分析は、各区2点について実施し、くん蒸の反復と同様に2反復した。ただし、ソバについては、分析部位を全粒と実について



第1図 3種穀類を32g/m³、48時間、収容比0.5t/m³で臭化メチルくん蒸したときの温度別ガス濃度経時変化



第2図 3種穀類を32 g/m³, 15°C, 72時間, 収容比0.5 t/m³で臭化メチルくん蒸したときのガス濃度経時変化

それぞれ反復した。

併せて、未くん蒸試料（それぞれ2点）及び回収率（臭素40 ppm相当量添加：それぞれ2点）について分析を行った。

分析試料はφ0.5 mmのふるいを通過するよう粉碎したものをを用いた。

5. 臭素収着量及び臭素残留率の算出

臭素収着量及び残留率は、次により算出した。

臭素収着量：薬量（臭素量）からくん蒸終了時のくん蒸ビン空間部に占める臭素量を差引いた値を単位重量当り ppm (w/w) で表した。

臭素残留率：収着量に占めるくん蒸に由来する臭素残留量（くん蒸後の臭素残留量から未くん蒸の臭素含有量を差引いた値）の割合（%）で表した。

また、この計算に必要な各穀類の比重は、水置換法により求めた実測値 (kg/ℓ) を用い、小麦で1.28, トウモロコシで1.23, ソバで1.12であった。

結果及び考察

1. くん蒸温度別臭素収着量, くん蒸に由来する臭素残留量及び残留率

くん蒸温度と臭素収着量及びくん蒸に由来する臭素残留量の関係を第1表に示した。

穀類別の臭素収着量及び臭素残留量は、ソバ(全粒)が最も多く、次いでトウモロコシ, 小麦の順で、試験Iと同様の傾向を示した。

くん蒸温度別に臭素収着量を比較すると、15°Cは5°Cに比較して小麦, トウモロコシ及びソバがそれぞれ1.0, 3.9及び0.6%増加したがその差は小さかった。また、25°Cでは15°Cに比較してそれぞれ17.2, 7.0及び4.7%増加し、その差は5°Cと15°Cの差よりも拡大した(第3図参照)。

くん蒸温度別に臭素残留量を比較すると、5°Cに比較して15°Cの残留量が小麦で約2.5倍, トウモロコシで約1.9倍, ソバ(全粒)で2倍に増加し、また、15°Cに比較して25°Cでは小麦で約1.9倍, トウモロコシで約1.4倍, ソバ(全粒)で約1.3倍に増加し、温度が高くなるにしたがって残留量は著しく増加した(第3図参照)。

臭素収着量と残留量の差を残留率で比較すると、5°Cの残留率が14.9~33.5%であるのに対し、15°Cでは37.2~66.7%, 25°Cでは59.0~85.1%でくん蒸温度が高くなるにしたがって臭素残留率は大幅に増加した。

2. くん蒸時間別臭素収着量, くん蒸に由来する臭素残留量及び集素残留率

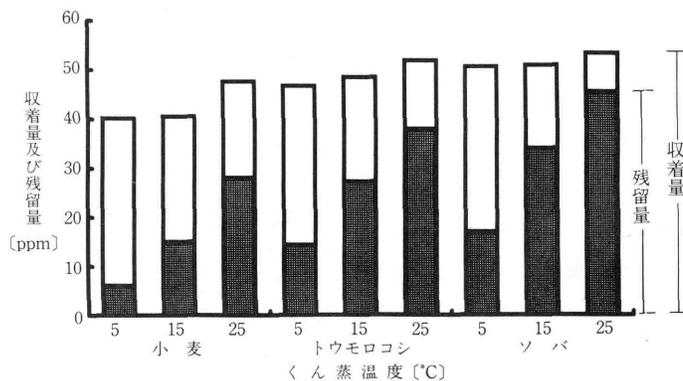
くん蒸時間と臭素収着量及び残留量の関係を第2表に示した。

穀類別の臭素収着量及び残留量は、ソバ(全粒)が最も多く、次いでトウモロコシ, 小麦の順であった。

くん蒸時間別に臭素収着量を比較すると、48時間は24時間に比較して小麦が17.7%増加し、次いでトウモロコシが8.5%, ソバが2.4%増加した。また、72時間は48時間に比較して小麦, トウモロコシ及びソバがそれぞれ8.9, 2.5及び1.8%増加したが、その差は24時

第1表 3種穀類を32 g/m³, 48時間, 収容比0.5 t/m³の基準で臭化メチルくん蒸したときの温度別臭素収着量, くん蒸に由来する臭素残留量及び残留率

植物名	分析部位	回収率 %	未くん蒸の臭素含有量 ppm	くん蒸温度	くん蒸終了時ガス濃度 mg/ℓ	CT値 mg・hr/ℓ	臭素収着量 ppm	くん蒸に由来する臭素残留量 ppm	残留率 %
小麦	全粒	86.6	3.5	5°C	13.3	948	40.2	6.0	14.9
				15°C	13.0	913	40.6	15.1	37.2
				25°C	6.1	734	47.6	28.1	59.0
トウモロコシ	全粒	90.0	0.0	5°C	7.3	548	46.7	14.4	30.9
				15°C	5.4	490	48.5	27.3	56.2
				25°C	2.0	432	51.9	37.9	73.0
ソバ	全粒	95.0	2.4	5°C	3.5	256	50.6	17.0	33.5
				15°C	3.2	272	50.9	34.0	66.7
				25°C	0.6	201	53.3	45.4	85.1
ソバ	実	88.0	0.8	5°C	3.5	256	50.6	5.1	10.0
				15°C	3.2	272	50.9	15.2	29.9
				25°C	0.6	201	53.3	23.8	44.7



第3図 3種穀類を32 g/m³, 48時間, 収容比0.5 t/m³で臭化メチルくん蒸したときの温度別臭素収着量及び臭素残留量

間と48時間の差よりも少なかった。また、ソバはくん蒸時間の延長による収着量の増加が最も小さかったが、これはくん蒸開始後急激にMBガスが収着され、24時間後にはほとんど平行状態に達しているためと考える(第4図参照)。

くん蒸時間別に臭素残留量を比較すると、24時間に比較して48時間の残留量が小麦で約1.5倍、トウモロコシで約1.2倍、ソバ(全粒)で約1.4倍に増加し、また、48時間に比較して72時間では小麦で約1.3倍、トウモロコシで約1.3倍、ソバ(全粒)で約1.1倍に増加した(第4図参照)。

臭素収着量と残留量の差を残留率で比較すると、24時間の残留率が29.9~50.3%であるのに対し、48時間では37.2~66.7%、72時間では45.0~72.9%でくん蒸時間が長くなるにしたがって臭素残留率は増加した。

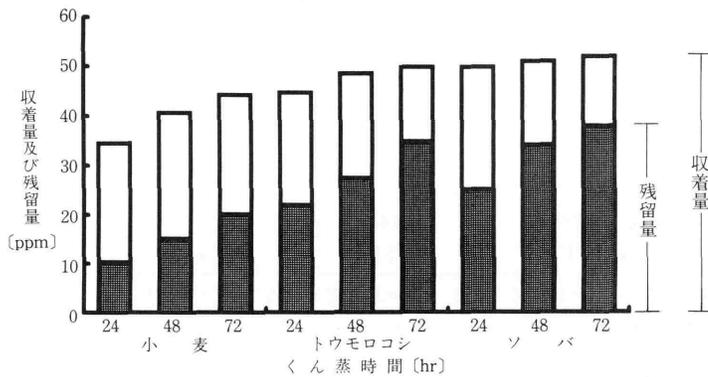
3. ソバの分析部位別臭素残留量

臭素の残留分析方法では、ソバの分析部位は殻を除去した実となっており、本試験でもこれに基づいて実の残留分析を実施した。

その結果、ソバ全粒に対して実の残留量はいずれも極端に少なく、試験Iの結果とは異なった。その理由は

第2表 3種穀類を32 g/m³, 15°C, 収容比0.5 t/m³の基準で臭化メチルくん蒸したときの時間別臭素収着量, くん蒸に由来する臭素残留量及び残留率

植物名	分析部位	回収率 %	未くん蒸の臭素含有量 ppm	くん蒸時間	くん蒸終了時ガス濃度 mg/ℓ	CT値 mg・hr/ℓ	臭素収着量 ppm	くん蒸に由来する臭素残留量 ppm	残留率 %
小麦	全粒	86.6	3.5	24 hr	18.9	618	34.5	10.3	29.9
				48 hr	13.0	913	40.6	15.1	37.2
				72 hr	9.4	1193	44.2	20.0	45.0
トウモロコシ	全粒	90.0	0.0	24 hr	9.2	358	44.7	21.9	48.9
				48 hr	5.4	490	48.5	27.3	56.2
				72 hr	4.2	680	49.7	34.7	69.8
ソバ	全粒	95.0	2.4	24 hr	4.6	177	49.7	25.0	50.3
				48 hr	3.2	272	50.9	34.0	66.7
				72 hr	2.2	328	51.8	37.8	72.9
ソバ	実	88.0	0.8	24 hr	4.6	177	49.7	11.5	23.2
				48 hr	3.2	272	50.9	15.2	29.9
				72 hr	2.2	328	51.8	17.0	32.8



第4図 3種穀類を32 g/m³, 15°C, 収容比0.5 t/m³で臭化メチルくん蒸したときの時間別臭素収着量及び臭素残留量

明確でないが、粉碎方法（ソバの実と殻の分離に試験Iでは胴割測定器を使用しているが、今回の試験では粉碎器を使用した）等の影響が考えられるため、今後調査する必要がある。

全粒に対する実の残留量の割合を温度別に比較すると、5、15及び25°Cのときに、それぞれ30、45及び52%であり、くん蒸温度の上昇にともない実の残留量は増加した。しかし、くん蒸時間による影響は少なく、ほぼ一定（約45%）であった。

4. 臭素収着量とくん蒸に由来する臭素残留量の関係

以上の結果から3種穀類の臭素残留量は、くん蒸温度または時間を変えてMBくん蒸したとき大きく変化した。その量は臭素収着量の変化に比較して大きく、特にくん蒸温度では、25°Cの残留量が5°Cよりも2.6～4.7倍に増加したのに対し、臭素収着量は1.1～1.2倍の増加に止まっている（第3図参照）。すなわち、穀類に収着されたMBガスは、くん蒸終了後に脱着するが、その脱着量が少ない（残留率が高い）ことが残留

量を増加させている。

MBガスの吸着は、吸着と吸収に大別されるが、WINTERINGHAMら(1955)、LINDGRENら(1968)は、穀類に吸着したMBガスは通気等により減少するが、吸収されたMBガスは臭素化合物として残留しやすいと報告している。また、森ら(1961)、相馬ら(1978)は、吸着はくん蒸初期に、しかも低温ほど大きく、吸収はくん蒸後期に、しかも高温ほど大きいと報告している。

これらのことから、5°C及び24時間くん蒸では吸着が支配的で、くん蒸終了後MBガスが脱着されやすい状態にあるが、25°C及び72時間くん蒸では吸着されたMBガスが吸収され、脱着されにくい状態にあるものと考えられる。したがって、高温ほど、長時間くん蒸ほど残留率は高くなる。MBくん蒸における臭素残留量は、臭素吸着量とこの残留率によって決定され、同一条件ではこれらの値が大きいものほど臭素残留性の

強い穀類であると言える。

5. くん蒸条件と臭素残留量の関係

試験Iおよび本試験結果から、3種穀類の臭素残留量とくん蒸温度、くん蒸時間、薬量及び収容比の関係を解析し、要因別に一次回帰式を求めて第3表に示した。

また、回帰式を用いて、残留量を5ppm変化させるために必要な薬量、収容比、温度及び時間を算出した。これらの数値は臭素残留量を把握する一つの目安になるものとする。なお、回帰式から求められる推定残留量には、くん蒸前(未くん蒸)の臭素含有量が含まれていない。

6. 検疫くん蒸と推定残留量

小麦、トウモロコシ及びソバについて、検疫くん蒸の基準(サイロの基準)でMBくん蒸した場合のくん

第3表 3種穀類を32g/m³、15°C、48時間、収容比0.5t/m³を基準とし、臭化メチルくん蒸したときの各要因別臭素残留量の一次回帰式

植物名		くん蒸温度	くん蒸時間	薬量	収容比
小麦	回帰式	$Y=1.11X-0.18$	$Y=0.20X+5.4$	$Y=0.35X+7.2$	$Y=-25X+30.7$
	相関係数	0.995	1.000	-	0.9975
	F _{p5} 値	4.5°C	25.0 hr	14.3 g/m ³	0.20 t/m ³
トウモロコシ	回帰式	$Y=1.18X+8.9$	$Y=0.27X+15.2$	$Y=0.72X+2.6$	$Y=-36X+43.1$
	相関係数	0.9985	0.9961	-	0.986
	F _{p5} 値	4.3°C	18.5 hr	7.0 g/m ³	0.14 t/m ³
ソバ(全粒)	回帰式	$Y=1.42X+10.8$	$Y=0.27X+19.5$	$Y=0.82X+10.4$	$Y=-102X+84.6$
	相関係数	0.9937	0.9737	-	0.976
	F _{p5} 値	3.5°C	18.5 hr	6.1 g/m ³	0.05 t/m ³

注) 表中、「回帰式」は、Yを残留量、Xを各要因(温度、時間、薬量または収容比)として表した。「F_{p5}値」は、残留量を5ppm変化させるために必要な各要因の推定必要量

第4表 3種穀類を収容比0.5t/m³で検疫くん蒸基準(サイロの基準)に基づきくん蒸したときの推定臭素残留量

植物名	くん蒸温度 °C		5			15			25		
	くん蒸時間 hr		24	48	72	24	48	72	24	48	72
小麦	薬量	g/m ³	49	29	28	41	24	22	29	18	16
	推定残留量	ppm	8.5	6.3	10.8	16.8	15.6	19.7	23.7	24.6	28.7
トウモロコシ	薬量	g/m ³	59	39	38	48	32	30	35	24	22
	推定残留量	ppm	26.9	19.0	24.8	30.8	25.8	30.8	33.2	31.8	36.8
ソバ(全粒)	薬量	g/m ³	-	71	-	-	58	-	-	43	-
	推定残留量	ppm	-	54.6	-	-	58.1	-	-	60.0	-

蒸温度、くん蒸時間及び薬量別に計算した推定臭素残留量を第4表に示した。

検疫くん蒸では、殺虫に必要なCT値を確保しなければならない。第1表及び第2表から明らかなようにCT値は穀類の種類により大きく異なり、それを調整するため穀類の種類によって薬量が異なっている。また、CT値はくん蒸時間によっても調整が可能であるため、24時間、48時間及び72時間くん蒸の3種類から選択することができる(ソバを除く)。くん蒸時間別では、第4表の推定残留量から48時間くん蒸が最も残留量の低いことが判る(小麦の25°C区を除く)。

なお、第4表は、今回の試験結果からの推定値であり同じ穀類であっても品種や品質の違いで残留量が異なること、くん蒸温度は穀温であること、未くん蒸穀類の臭素含有量の値を加える必要があることに注意する必要がある。

摘 要

3種類の穀類(小麦、トウモロコシ、ソバ)を、32 g/m³、収容比0.5 t/m³の基準で、くん蒸時間及び温度を変えてMBくん蒸した。くん蒸後24時間紙封筒に保管し、灰化滴定法により臭素残留量を分析した。

MBガス収着量は、くん蒸温度により大きな差はなかったが、残留量は温度が高いほど増加した。

くん蒸時間に対しても同様な結果となった。

これらの結果は、くん蒸温度が高いとき及びくん蒸時間が長いときに、穀類によるMBガス吸収量が増加することを示している。

また、これまでの調査結果から、残留量に対する要因の中で、くん蒸温度と収容比の影響が特に大きかった。

検疫くん蒸基準によるくん蒸時間と薬量の関係では、小麦の25°Cくん蒸を除き、48時間くん蒸が最も臭

素残留量が少ないことが推定された。

引 用 文 献

- 森 武雄・小田 保 (1961) 穀類のMethyl Bromideガス収着に関する研究。植防研報1: 44-53.
- 川本 登・楯谷昭夫・星野貴博・荘司宏明・堺 武志・木村 茂 (1973) 臭化メチルくん蒸による3種穀類の残留臭素量。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.
- 相馬幸博・秋山博志・川本 登 (1978) 植物検疫くん蒸における臭化メチル薬量設定に関する研究。植防研報15: 15-22.
- 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.
- 相馬幸博・赤川敏幸・三角 隆・藪田重樹・土肥野利幸・横山 享 (1994) 臭化メチルくん蒸における穀類の臭素残留量に関する調査 I. 薬量、収容比及び被くん蒸物のガス収着性と臭素残留量。植防研報30: 11-18.
- WINTERINGHAM, F.P.W., HARRISON A., BRIDGES R.G., and BRIDGES P.M. (1955) The fate of labelled insecticide residues in food products II. The nature of Methyl Bromide residues in fumigated Wheat. J. Sci. of food Agric. 6: 251.
- GIBICH, J., and PEDERSEN J.R. (1965) Bromide levels in mill fractions of unfumigated and fumigated wheat cereal. Science Today 8(10): 345.
- LINDGREN, D.L., F.A. GUNTHER and L.E. VINCENT (1962) Bromide residues in wheat and milled wheat fractions fumigated with methyl bromide. J. Econ. Entomol. 55(5): 773-776.
- LINDGREN, D.L., W.B. SINCLAIR and L.E. VINCENT (1968) Residues in raw and processed foods resulting from postharvest insecticidal treatments. Residual Review 21: 1-121.