

Part 6 りんご果実中の臭化メチル及び無機臭素残留分析

はじめに

くん蒸剤と被くん蒸物との間に化学反応が生じたときに新しい物質が生成される。臭化メチルを用いてくん蒸した場合は、食糧品類に無機臭素が生成される(MONRO, 1969b)。また、臭化メチルそのものも食糧品中に一定期間残留する。臭化メチルくん蒸されたりんご果実の米国における残留許容量は、臭化メチルは検出されてはならない、無機臭素は 5 ppm と規定されている (Environmental Protection Agency, 1989)。

そこで、確立した二通りの対米輸出処理基準 (本報告 Part 2: Test 4) で処理し、処理後対米輸出を想定した条件下に保管した果実について、臭化メチル及び無機臭素残留量を調査した。

材料および方法

1. 供試果実

青森県で生産された中玉 (36 果/箱) の“有袋ふじ”及び“無袋ふじ”を青森県弘前市の選果場から入手し、臭化メチルくん蒸を行うまで 0°C に 40 日保管した。

2. 消毒基準及び果実の梱包

処理基準 1: 低温処理 (標準冷蔵 $0.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 40 日以上, プラスチック製採果ビンに収容された果実) + 臭化メチルくん蒸 (臭化メチル 38 g/m^3 , 2 時間, 15°C 以上, 収容率 40% 以下, 輸出用カートンに梱包された果実)

ポリエチレン製のフルーツキャップを被せ, これを輸出用カートン (大きさ: $38 \text{ cm} \times 44.7 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$, 内容積 0.043 m^3 , 4 面に計 6 か所の防虫網張り通気孔付き: $2 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ の孔 4 か所, $4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ の孔 2 か所, 開孔率 0.74%) に 2 段にして入れ, 箱の底及び 1 段目と 2 段目の間に紙製のシートを, 最上段にポリエチレンシートをそれぞれ 1 枚入れて梱包 (36 果/箱, 約 10 kg) し, テープでシールした後くん蒸まで 15°C に保管した。

処理基準 2: 低温処理 (標準冷蔵 $0.5 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 40 日以上, プラスチック製採果ビンに収容された果実) + 臭化メチルくん蒸 (臭化メチル 48 g/m^3 , 2 時間, 10°C 以上, 収容率 50% 以下, プラスチック製採果ビンに収容

された果実)

プラスチック製採果ビン (大きさ $31.8 \text{ cm} \times 63.5 \text{ cm} \times 32.0 \text{ cm}$, 内容積 0.062 m^3 , 多数の通気孔付き) に収容 (70~80 果/箱, 約 20 kg) し, くん蒸まで 10°C に保管した。

3. くん蒸

収容率をそれぞれ 40% 又は 50% にするため, 輸出用カートンに梱包した果実は 5 箱 (約 50 kg) 又はプラスチック製採果ビンに収容した果実 4 ビン (約 80 kg) を大規模殺虫試験で使用した 0.52 m^3 のステンレス製くん蒸箱 (大きさ $0.9 \text{ m} \times 0.66 \text{ m} \times 0.86 \text{ m}$, $0.86 \text{ m}^3/\text{min}$ のガス循環・排気装置, 投薬装置, 気化器, ガス採取及び圧力測定・温度センサー用孔付き) に収容してくん蒸した。くん蒸後は排気装置を使用して 15°C 又は 10°C 下で 1 時間排気した。くん蒸中のガス濃度は, ガスクロマトグラフ (FID: GC 8AF, 島津) を用いて投薬 15, 60 及び 120 分後に測定した。

4. くん蒸後の果実の保管

くん蒸が終了した果実は, 対米輸出を想定した条件下に保管した。すなわち, 臭化メチル分析用の果実のうち処理基準 1 の場合は, くん蒸された果実を輸送用コンテナ積み前の温度 15°C に 1 日 (最少日数) 保管し, 次いで 0°C の輸送用コンテナ条件下に 14 日保管した。処理基準 2 の場合は, くん蒸された果実は通気孔無しの輸出用カートンに梱包し, 10°C に 2 日 (最少日数) 保管後 0°C の輸送用コンテナ条件下に 14 日保管した。無機臭素分析用の果実は, 輸出用カートンに梱包し, 分析に供するまで 1°C に 7 日保管した。

5. 分析法

1) 臭化メチル

一定期間保管 (処理基準 1: 1, 4, 6, 9, 12, 13 及び 14 日, 処理基準 2: 1, 2, 4, 6, 9, 13 及び 14 日) した果実を無作為に 2 個抽出し, 経日的に臭化メチルの残留量を調査した。対照区についても同様の方法で実施した。分析は KING ら (1981) のヘッドスペース法 (日本向け米国産さくらんぼ, ネクタリン及びりんごと同様の方法) により行った。りんご果実 50 g に蒸留水 100 ml をブレンダージャー (360 ml) に入れて 3 分間攪拌し, 30°C

で20分間静置させた後ヘッドスペース内のガスを20 mlをサンプリングした。臭化メチルの定量は、サンプルループ付きガスクロマトグラフ(ECD: GC 14A, 島津)で, GCQ 30 m (L)×0.53 m (ID) のメガボアカラムを使用して行った。検出限界は0.001 ppmとした。検量線は0.001~1.0ppmの範囲で, 臭化メチルスタンダードガス及び未くん蒸果実を使用して作成した。

2) 無機臭素

分析は臭素イオン選択性電極 (Orion 960 自動測定装置, 米国オリオン社) を使用し, 自動検量線法 (Orion Research Incorporated, 1982; GNANASUNDERAM ら, 1983) により行った。すなわち, 25°C の純水 50 ml に 5N-KNO₃ のイオン調整剤 1 ml を加えた溶液中に電極を浸し, この溶液中に 0.0005N-NaBr 標準溶液をスターラーで攪拌しながら一定量自動添加し, Orion 960 で臭素イオン濃度 (ppm) と電位 (mV) の関係を自動解析することにより測定した。

分析用の試料は, 果芯部を除いた果皮を含む可食部をジューサーで搾汁した後 2000 rpm で 15 分間遠心

分離し, その上澄液 50 ml をとり, この溶液にイオン調整剤 5N-KNO₃ を 1 ml 加えて 25°C に調整した。この溶液中に電極を浸し, スターラーで攪拌しながら試料中の臭素イオン濃度 (ppm) を測定した。分析は 3~9 反復して行った。添加回収率は, 未くん蒸の果実から得た搾汁液 50 ml に, 既知濃度の NaBr 溶液 1 ml 加え, 前記と同様の方法で臭素イオン濃度 (ppm) を測定して求めた。回収率はそれぞれ 1.6 ppm で 98.4%, 4.1 ppm で 94.8%, 8.2 ppm で 92.5% であった。

結 果

1. 臭化メチル

くん蒸中における臭化メチルガス濃度を測定した結果は第 6-1 表のとおりである。くん蒸終了時 (2 時間後) の平均残存ガス濃度は, 処理基準 1 では 34.5 mg/ℓ, 処理基準 2 では 48.5 mg/ℓ であった。

果実中の臭化メチル残留量は第 6-2 表のとおりである。二通りの処理基準で処理されたりんご果実中の残

Table 6-1. Methyl bromide concentrations for 'Fuji' apples fumigated with methyl bromide at 38 g/m³ for 2 hours at 15°C with 40% loading (Standard 1) and at 48 g/m³ for 2 hours at 10°C with 50% loading (Standard 2).

Standard	Repl- cate	Methyl bromide concentration (mg/ℓ)		
		15	60	120 min.
Standard 1*	1	37.8	—	34.7
	2	38.5	35.2	34.3
Standard 2**	1	58.1	53.1	49.9
	2	54.8	52.7	47.1

* Fruit packed in export cartons were fumigated.

** Fruit placed in plastic field bins were fumigated.

Table 6-2. Organic methyl bromide residues in 'Fuji' apples fumigated with methyl bromide at 38 g/m³ for 2 hours at 15°C with 40% loading (Standard 1) and at 48 g/m³ for 2 hours at 10°C with 50% loading (Standard 2).

Standard	Repl- cate	Organic methyl bromide residue (ppm±SD*)							
		1	2	4	6	9	12	13	14 days
Standard 1	1	0.75 ±0.02	—	0.012 ±0.002	0.005 ±0.0005	0.0034 ±0.0006	—	0.0014 ±0.0003	<0.001
	2	—	—	—	—	—	<0.001	<0.001	—
Standard 2	1	—	1.26 ±0.104	—	0.019 ±0.0054	0.0034 ±0.002	—	0.0013 ±0.0002	<0.001
	2	2.58 ±0.23	—	0.024 ±0.016	—	—	—	<0.001	<0.001

* Standard deviation.

Table 6-3. Inorganic bromide residues in 'Bagged Fuji' and 'Unbagged Fuji' apples fumigated with methyl bromide at 34.4 g/m³ for 2 hours at 15°C with 41% loading (Standard 1) and 44.4 to 48.9 g/m³ for 2 hours at 10°C with 50% loading (Standard 2).

Fruit	Methyl bromide doses (g/m ³)	Fumigation temperature (°C)	Gas concentration (mg/ℓ)		Inorganic bromide residues (ppm ± SD*)
			30 min.	120 min.	
Bagged Fuji**	34.4	15	31.8	28.9	2.56 ± 0.34
	44.4	10	48.4	44.3	3.28 ± 0.98
	48.9	10	56.0	50.9	4.21 ± 0.65
	Cont.	—	—	—	0.17 ± 0.09
Unbagged Fuji***	44.4	10	48.4	44.3	2.82 ± 0.53
	Cont.	—	—	—	0.42 ± 0.14

* Standard deviation.

** 'Bagged Fuji' was cultivated with paper bag.

*** 'Unbagged Fuji' was cultivated without paper bag.

留量は急速に減衰し、処理基準1では12~14日後及び処理基準2では13~14日後にそれぞれ1 ppb以下となった。本試験データは、米国の輸入港でりんご果実が卸下された時点において、りんご果実から臭化メチルが検出されないことを示している。

準1 (臭化メチル投薬量 34.4 g/m³) では 2.6 ppm, 処理基準2 (臭化メチル投薬量 44.4~48.9 g/m³) では 2.8~4.2 ppm であった。未くん蒸の果実では 0.2~0.4 ppm 検出された。本残留分析値は、米国が定める残留許容値の 5 ppm を下回っていた。

2. 無機臭素

無機臭素残留量は第6-3表のとおりである。処理基