

4種生果実の臭化メチル収着量及び 脱着量に関する調査

相馬 幸博・赤川 敏幸・岸野 秀昭
三角 隆*・川上 房男

横浜植物防疫所調査研究部調査課

Sorption and Desorption of Methyl Bromide in Four Species of Fruit. Yukihiro SOMA, Toshiyuki AKAGAWA, Hideaki KISHINO, Takashi MISUMI and Fusao KAWAKAMI. (Chemical & Physical Control Laboratory, Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 31: 17-20 (1995).

Abstract : Methyl bromide (MB) desorbed from four species of fruit fumigated with MB at a dose of 48 g/m³ for 2 hours at 15°C with 0.1 t/m³ loading were determined during the storage at 0°C, 5°C or 15°C. Gas concentrations desorbed from the fruit one day after fumigation were 619 ppm (grapes), 539 ppm (satsuma mandarins), 439 ppm (apples) and 333 ppm (Japanese persimmons) at 0°C or 5°C storage and were also 809 ppm (grapes), 721 ppm (apples), 580 ppm (satsuma mandarins) and 539 ppm (Japanese persimmons) at 15°C, respectively. It took for 7 - 12 days at 0°C or 5°C storage fruit and for 3 - 7 days at 15°C storage fruit to decrease from the maximum gas concentration to 1 ppm or below. A total amount of MB sorbed to the fruit were 70.6 mg/kg (grapes), 69.6 mg/kg (satsuma mandarins), 45.2 mg/kg (apples) and 55.2 mg/kg (Japanese persimmons), respectively, while a total amount of MB desorbed from the fruit were 17.1 - 18.9 mg/kg (grapes), 15.0 - 15.5 mg/kg (apples), 12.8 - 13.0 mg/kg (satsuma mandarins) and 9.5 - 10.8 mg/kg (Japanese persimmons), respectively. This was calculated that the amounts of sorption of methyl bromide in gas phase minus (the amount of desorption of MB in the storage after fumigation plus the amount of inorganic bromide residues). It is considered that almost MB sorbed to the fruit would be desorbed during exhasuting the gas after fumigation.

Key Words : fumigation, methyl bromide, sorption, desorption, satsuma mandarines, apples, Japanese persimmons, grapes

はじめに

わが国の主要果実類を輸出するためには、消毒技術の開発を始めとする輸入国の植物検疫規則をクリアすることが不可欠である(吉澤, 1990)。このため、米国向け温州みかんでは、臭化メチル(MB)くん蒸による消毒技術の開発を行い(相馬ら, 1994; 三角ら, 1994; 溝渕ら, 1995; 赤川ら, 1995)、また、1994年には、低温とMBくん蒸の組み合わせ処理によるりんごの消毒技術が確立された(川上ら, 1991a; 川上ら, 1994; 相馬ら, 1994)。この他、米国、オーストラリア、カナダ向けの柿及びぶどう果実についてもMBくん蒸による消毒技術の開発が進められている(川上ら, 1991b; 相馬ら, 1991; 池田ら, 1995; 中村ら, 1995)。

MBはくん蒸中に果実に収着され、くん蒸終了後から徐々に脱着するが、並行して化学変化を生じ無機臭

素が生成される(MONRO, 1969)。くん蒸終了後徐々に脱着したガスは、りんご、柿、ぶどう果実などの薬害要因の一つであることが、川上ら(1991a; 1991b)及び相馬ら(1991)によって報告されている。また、米国では、オゾン層保護対策として、ゼオライトを利用したMBの回収試験(NAGJI, 1994)を実施中であり、くん蒸後のMBの封じ込めや除去が重要なテーマになっている。さらに、臭素の残留量軽減対策、作業環境上からもガス脱着量の把握が必要である。

そこで、みかん、りんご、ぶどう及び柿の4種生果実をMBくん蒸し、くん蒸中のガスの収着量、くん蒸後の保管温度及び保管期間別のガス脱着量を調査したので報告する。

材料及び方法

供試果実及びくん蒸

供試果実は、10月下旬または11月上旬に収穫された静岡県産みかん(早生温州)、青森県産りんご(有袋

*現在、横浜植物防疫所川崎出張所

ふじ), 長野県産ぶどう(巨峰)及び奈良県産柿(富有)で, 産地の選果場から入手し, くん蒸前に15℃に2日間保管した。

くん蒸は, 果実を0.065m³のプラスチック製採果ビンに入れ, 内容積0.52m³のステンレス製くん蒸箱(攪拌及び排気装置付き)に収容し, MB48g/m³, 15℃, 2時間, 収容比0.1t/m³の基準で行った。また, 投薬は, 計量封入したMBアンプルをくん蒸箱内で破碎して行った。くん蒸中ガスは常時循環し, ガス濃度は投薬10, 30及び120分後にガスクロマトグラフ(FID: GC-8AIF, 島津)を用いて測定した。くん蒸後は排気装置を用いて1.5時間排気した。

MB収着量の計算

果実のMB収着量は, くん蒸中のMB濃度及び各果実の比重(実測値kg/ℓ: みかん0.91, りんご0.83, ぶどう1.07及び柿0.98)から次式によって計算した。

$$\text{ガス収着量mg/kg} = \frac{1000(\text{投薬量g} - 120\text{分後のくん蒸箱空間部のMB量g})}{\text{くん蒸した果実の量kg}}$$

MB脱着量の計算

くん蒸した果実は, 0℃(温州みかんは5℃)及び15℃の低温庫に採果ビンのまま保管した。保管中の果実は, 経日的に取り出して低温庫内で約8ℓのガラス製デシケータに0.2kg/ℓの割合で収容密封し, 24時間保管後にガスクロマトグラフ(FID: GC-8AIF, 島津)でデシケータ内のMB濃度を測定した。MB脱着量は保管中のMB濃度から次式によって計算した。

$$\text{ガス脱着量mg/kg} = \frac{\text{果実保管容器内のMB経日量の合計mg}}{\text{くん蒸した果実の量kg}}$$

結果及び考察

1. くん蒸中のガス濃度

くん蒸中のMBガス濃度の測定結果は, 第1表のとおりである。

MB投薬直後のガス濃度は, MB投薬量(g) / くん蒸箱の空間容積(m³)の推定値である。くん蒸終了時のガス濃度は, ぶどうが最も低く, 次いでみかん, 柿, りんごの順であったが, 投薬直後のガス濃度との差で比較すると, みかんが7.8mg/ℓでやや多く, 次いでぶどう及び柿が6.2mg/ℓ, りんごは5.1mg/ℓで最も少なかった。

2. MBガス脱着濃度の経日変化

くん蒸後0℃(みかん果実は5℃)及び15℃に保管した果実のガス脱着濃度の経日変化は第2表のとおりである。

0℃または5℃に保管した果実

くん蒸終了後から24時間密封保管した場合(1日目)に脱着したガス濃度は, ぶどう(619ppm)が最も高く, みかん(539ppm), りんご(439ppm)がこれに続き, 柿(333ppm)が最も低かった。ガス濃度は2日目から急激に低下したが, みかん及び柿は27~46ppmであったのに対し, りんご及びぶどうは118ppm検出された。脱着濃度が1ppm未満となったのは, ぶどう, 柿が速く(7日), みかん及びりんごは10~12日を要した。

15℃に保管した果実

くん蒸終了後から24時間密封保管した場合(1日目)に脱着したガス濃度は, ぶどうが809ppmで最も

Table 1. Methyl bromide gas concentration during fumigation of four species of fruit fumigated with methyl bromide at a dose of 48 g/m³ for 2 hours at 15℃ with 0.1 t/m³ loading.

Fruit (Variety)	Methyl bromide gas concentration (mg/ℓ)				
	Just after* fumigation	10	30	60	120 min
Citrus (Satsuma mandarin)	53.9	53.0	50.7	48.8	46.1
Apples (Fuji)	54.6	53.6	52.9	50.9	49.5
Grapes (Kyoho)	51.4	51.0	49.6	48.1	45.2
Persimmons (Fuyu)	53.5	53.6	52.0	50.4	47.3

*Estimated values based on applied dose (g) of methyl bromide/volume capacity of fumigation chamber (m³).

Table 2. Progressive gas concentration of methyl bromide (ppm) desorbed from 0.2 kg/ℓ of four species of fruit in desiccators at storage of 0°C, 5°C or 15°C. Fruit were fumigated with methyl bromide at a dose of 48g/m³ for 2 hours at 15°C with 0.1 t/m³ loading.

Fruit (Variety)	Storage temperature (°C)	Storage period (day)						
		1	2	3	6	7	9	12
Citrus (Satsuma mandarin)	5	539	27	15	7	3	2	ND
	15	580	15	7	2	ND		
Apples (Fuji)	0	439	118	59	10	5	1	ND
	15	721	42	6	ND			
Grapes (Kyoho)	0	619	118	52	23	3	ND	
	15	809	31	3	1	ND		
Persimmons (Fuyu)	0	333	46	28	6	1	ND	
	15	537	2	ND				

ND : Detection limit is 1 ppm or below.

Table 3. Total amounts of methyl bromide sorbed to four species of fruit during fumigation and those desorbed from four species of fruit after fumigation. Fruit were fumigated with methyl bromide at a dose of 48 g/m³ for 2 hours at 15°C with 0.1 t/m³ loading.

Fruit (Variety)	Amounts of MB sorbed to fruit mg/kg	Storage temperature (A) °C	Amounts of MB desorbed from fruit (B) mg/kg	Amounts of residues in (C) mg/kg	A-(B+C) mg/kg
Citrus (Satsuma mandarin)	69.6	5	12.8	14.4	42.4
		15	13.0		42.2
Apples(Fuji)	45.2	0	15.0	5.4	24.8
		15	15.5		24.3
Grapes(Kyoho)	70.6	0	18.9	14.2	37.5
		15	17.1		39.3
Persimmons(Fuyu)	55.2	0	9.5	8.4	37.3
		15	10.8		36.0

(A) Calculation based on gas concentration 2 hours after fumigation.

(B) Calculation based on gas concentration desorbed from fruit during storages.

(C) Converted values of methyl bromide based on analysis data of inorganic bromide for fruit stored for 1 to 3 days at 10°C (SOMA et al., 1993 unpublished data).

高く、りんご、みかん及び柿は537～721ppmで、0°Cまたは5°Cに保管した果実よりも高かった。しかし、脱着速度は速く、また脱着期間も短く、特に柿は2日目まで2ppmまで低下し、みかん、りんご、ぶどうは6～7日目まで1ppm未満になった。

これらのことから、くん蒸後15°Cに保管すれば、0

°Cに保管するよりも脱着期間を約半分にすることができるとは、くん蒸終了直後の脱着量は極めて高いことなどが明らかになった。また、果実を密封して保管する場合は、24時間開放状態で保管することにより脱着量を大幅に減少できることが判明した。

3. くん蒸中のMB収着量とくん蒸後の脱着量

果実によるくん蒸中のMB収着量とくん蒸後のMB脱着量の関係を第3表に示した。

くん蒸中のMB収着量は、それぞれぶどうが70.6mg/kg、みかんが69.6mg/kg、りんごが45.2mg/kg、柿が55.2mg/kgで、ぶどう及びみかんが多かった。また、これらのMB収着量は、MB投薬量(48g/m³)の9.4~14.7%に相当する。

一方、MB脱着量(経日脱着量の合計)は、それぞれみかんが12.8~13.0mg/kg、りんごが15.0~15.5mg/kg、ぶどうが17.1~18.9mg/kg、柿が9.5~10.8mg/kgで、ぶどう及びりんごが多かったが、いずれもくん蒸中のMB収着量に比較すると極めて少なかった。

くん蒸中のMB収着量と保管中のMB総脱着量の差は、くん蒸終了後のガス排気中(排気後の果実の保管作業を含む)に果実から放出されたMB量と果実への残留量(無機臭素に変化したMB量)であると考えられるが、臭素残留量は、くん蒸後10℃に1~3日保管した果実を用いた無機臭素の分析結果から、4.5~12ppm(相馬ら、1993未発表)であり、これをMB量に換算すると5.4~14.4mg/kgとなる。

したがって、ガス収着量からガス脱着量と残留量を差し引いた残りのMB量は24.3~42.4mg/kgとなり、この量はガス収着量の53~68%に相当する。すなわち、果実に収着されたMBガスは、主にくん蒸後のガス排気中に放出されるものと考えられる。

引用文献

赤川敏幸・相馬幸博・岸野秀昭・後藤睦郎・加藤利之・川上房男(1995)：臭化メチルくん蒸された温州みかん生

- 果実の障害.植防研報31: 9-16.
池田隆・中村三恵子・藪田重樹・松岡郁子・相馬幸博(1995)：臭化メチルくん蒸されたぶどう生果実“巨峰”の障害防止.植防研報31: 75-78.
川上房男・相馬幸博(1991a)：臭化メチルくん蒸されたりんご果実の障害発生要因と障害防止.植防研報27:41-46.
川上房男・相馬幸博・黒川憲治・砂川邦男・中村三恵子・三角隆(1991b)：臭化メチルくん蒸された柿生果実を密封包装した場合における果実の品質.植防研報27: 61-67.
KAWAKAMI F. et al. (1994) : Plant Quarantine Treatment of “Fuji” Apples for Export to The United States. Res. Bull. Pl. Prot. Japan Supplement 30 : 1-80.
MIZOBUCHI M., T. Misumi, F. KAWAKAMI and M. Tao (1994) : A Methyl Bromide Quarantine Treatment of Control *Eotetranychus* Kankitsu, Citrus Red Mite and Arrowhead Scale on Sutsuma Mandarins for Export to The United States. Res. Bull. Pl. Prot. Japan 31 : 79-82.
三角隆・川上房男・溝淵三必・田尾政博・町田真生・井上亨(1994)：臭化メチルくん蒸によるウンシュウミカン果実に寄生するフジコナカイガラムシ及びミカンヒメコナカイガラムシの殺虫試験.植防研報30: 57-68.
MONRO, H.A.U.(1969) MANUAL OF FUMIGATION FOR INSECT CONTROL. FAO Agri. Stud.79. 14-19.
NAGJI, M.(1994) UNEP, Methyl Bromide Technical Options Committee, Santiago, Chile, March 1, 1994.
中村三恵子・相馬幸博・赤川敏幸・松岡郁子・砂川邦男・加藤利之・川上房男(1995)：臭化メチルくん蒸した柿生果実を密封包装したときのフィルムの種類と果実の品質.植防研報31: 1-8.
相馬幸博・砂川邦男・黒川憲治・中村三恵子・三角隆・川上房男(1991)：臭化メチルくん蒸によるぶどう生果実“巨峰”の障害試験.植防研報27: 83-86.
相馬幸博・川上房男・三角隆・中村三恵子・砂川邦男(1994)：臭化メチルくん蒸された温州みかん果実の障害発生要因と障害防止.植防研報30: 1-9.
相馬幸博・砂川邦男・赤川敏幸・三角隆・中村三恵子・川上房男(1994)：臭化メチルくん蒸されたりんご果実の障害防止と貯蔵条件.植防研報30: 47-56.
吉澤治(1990)輸出果実の病害虫対策.植物防疫44: 326-330.