

臭化メチルくん蒸された輸入米の臭素残留量

赤川 敏幸・松岡 郁子
藪田 重樹*・相馬 幸博

横浜植物防疫所調査研究部

Total Bromide Residues in Imported Brown Rice Fumigated with Methyl Bromide. Toshiyuki AKAGAWA, Ikuko MATSUOKA, Shigeki YABUTA, and Yukihiro SOMA (Chemical & Physical Control Laboratory, Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 32:83-87(1996)

Abstract : Imported US and Chinese brown rice were fumigated with methyl bromide (MB) for 48 hours at 14 ~ 29 g/m³(5 °C), 12 ~ 24 g/m³(15 °C) and 9 ~ 18 g/m³(25 °C) with loading of 0.1, 0.3 and 0.5 t/m³ to study inorganic bromide residue level and relationship between residue level and fumigation elements of temperature, loading and storage period. Inorganic bromide residues were determined by using ashing-titration method.

The analysis data showed that (1) inorganic bromide residue levels were 8.7 ~ 19.1 ppm in US brown rice and 10.6 ~ 20.8 ppm in chinese brown rice, respectively, (2) no change of residue level was observed on brown rice stored for several periods of storage, (3) the higher fumigation temperature, the higher residue level with increasing of the residual rate for applied dose (observed inorganic bromide residue level (ppm) / theoretical absorbed value (ppm) to the commodity at the end of fumigation × 100), (4) the lower loading, the higher inorganic bromide residue level with increasing of the theoretical absorbed value (ppm) to the commodity at the end of fumigation.

Key words : methyl bromide, fumigation, brown rice, inorganic bromide, residues

はじめに

平成5年度の米の不作により、アメリカ、中国及びタイなどから米の緊急輸入が行われた。また、平成7年度のミニマムアクセスによる米の輸入量は、全国で約38万トンが予定されている。これに対応し、植物検疫で実施されている臭化メチル（以下、MB）くん蒸が、くん蒸後の米の臭素残留量に与える影響について調査することが必要になった。臭化メチルくん蒸された穀類の臭素残留量については、これまで川本ら(1973)、秋山ら(1974)、相馬ら(1994)、赤川ら(1994)の報告があるが、輸入米についての調査は行われていない。

そこで、臭化メチル検疫くん蒸基準（農林水産省、1950）でくん蒸された輸入米の臭素残留量及びその経日変化を把握するとともに、投薬量、くん蒸温度等のくん蒸条件が臭素残留量に及ぼす影響について調査したので、その結果を報告する。

材料及び方法

1. 供試玄米及びくん蒸条件

供試玄米として、平成6年に輸入された未くん蒸のアメリカ産ウルチ玄米（以下、アメリカ玄米）及び中国産ウルチ玄米（以下、中国玄米）を用いた。試料はくん蒸前日まで5℃に、くん蒸の前日には各くん蒸温度に保管した。

検疫くん蒸における臭素残留量の調査については、倉庫、サイロの検疫くん蒸基準を適用してくん蒸した。残留量の経日変化の調査では、投薬量 15 g/m³、くん蒸温度 15℃、くん蒸時間 48時間、収容比 0.3 t/m³ の条件下でくん蒸した。また、くん蒸温度及び収容比と残留量の関係については、24 g/m³、15℃、48時間、0.5 t/m³ でのくん蒸を基本とし、くん蒸温度との関係は 5、15 及び 25℃ の 3 温度区について、収容比との関係は、0.1、0.3 及び 0.5 t/m³ の 3 区について調査した。

2. くん蒸及び保管方法

ガス投薬用セブタム付ガラス製くん蒸ビン（約 1.2 ℓ）に一定量の玄米を入れて密封し、バイアルビンに詰められたMBをガス化させながら、注射器で所定量

* 現在、横浜植物防疫所東京支所鹿島出張所

のガスを採取して投薬した。くん蒸中のガス濃度は、赤川・相馬 (1995) の方法に従って、ガスクロマトグラフ (FID : GC-8A 島津製作所製) を用い、投薬 10, 20, 30 分及び 1, 2, 4, 24, 48 時間後に測定した。くん蒸終了後は、ドラフト内でくん蒸ビンの蓋を開封し、1 時間以上通風した後、試料を紙封筒に収容した。この試料を分析まで 15 °C で 1 ~ 21 日間保管した。くん蒸は 2 回反復した。

3. 分析方法

食品衛生法に基づく「食品、添加物等の規格基準」(平成 4 年 10 月 27 日一部改正) の穀類の臭素試験方法 (抽出・灰化・滴定法) により分析した。分析は、各区 2 ~ 3 点について実施し、くん蒸の反復と同様に 2 回反復した。併せて、未くん蒸試料 (各玄米とも 3 点)、回収率 (未くん蒸試料に臭化カリウムを臭

素量として 20ppm 相当加えたもの) 及び試薬ブランクについても同様に行った。

4. 臭素収着量及び臭素残留率の算出

臭素収着量及び臭素残留率は、次により算出した。

臭素収着量：投薬量 (臭素量) からくん蒸終了時にくん蒸ビン空間部に残存する臭素量 (くん蒸終了時のガス濃度から算出) を差引いた値を、くん蒸玄米の重量で除したものを ppm で表した。

臭素残留率：臭素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くん蒸前の臭素含有量を差引いた値) の割合 (%) で表した。

この計算に必要な各玄米の比重は、水置換法により求めた実測値 (g/ml) を用い、アメリカ玄米で 1.41、中国玄米で 1.36 であった。

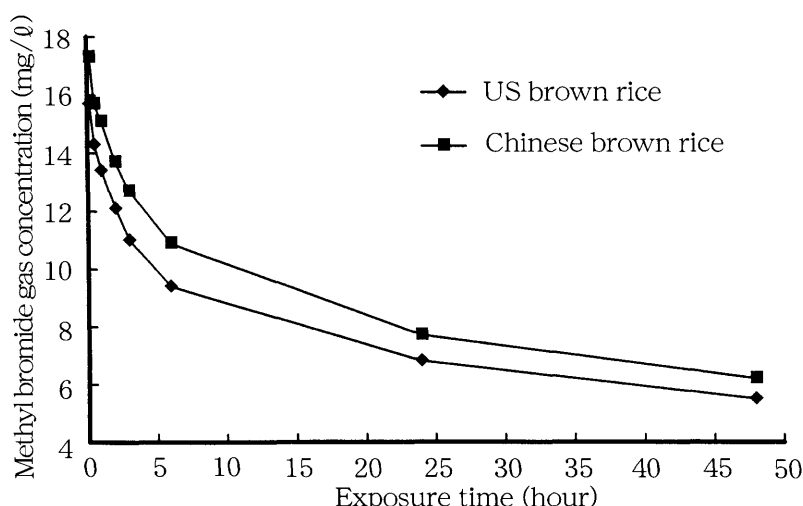


Fig.1. Methyl bromide gas concentratinos during fumigation in imported US and Chinese Brown rice fumigated with a dose of 15 g/m³ for 48 hours at 15 °C with loading of 0.3 t/m³.

Table1. Inorganic bromide residues in imported US and Chinese brown rice fumigated with methyl bromide at Japanese Plant Quarantine fumigation schedule in Japan.

Temperature(°C)	5			15			25		
Loading factor(t/m ³)	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5	0.1	0.3	0.5
Dose(g/m ³)	14	18	29	12	15	24	9	11	18
	(warehouse)			(warehouse)			(warehouse)		
Exporsure time (hr)	48	48	48	48	48	48	48	48	48
Inorganic bromide(ppm)									
US brown rice	8.7	8.8	10.2	16.3	13.4	15.5	19.1	15.5	18.4
Chinese brown rice	10.6	10.6	12.7	18.2	15.5	15.7	20.8	16.9	19.8

結果及び考察

1. くん蒸中のガス濃度経時変化

アメリカ玄米及び中国玄米を $15\text{g}/\text{m}^3$ 、 15°C 、48時間、 $0.3\text{t}/\text{m}^3$ でくん蒸した場合のくん蒸中のMBガス濃度の経時変化はFig.1のとおりである。減衰曲線及びくん蒸終了時のガス濃度から、アメリカ玄米は、中国玄米に比較してガスの収着が早く、収着量もやや多かった。

2. アメリカ玄米及び中国玄米の臭素残留量

検疫基準薬量でくん蒸したときの臭素残留量はTable 1のとおりである。アメリカ玄米では8.7～19.1ppm、中国玄米では10.6～20.8ppmでわが国の米の残留基準値である50ppmを大きく下回った。くん蒸温度、薬量及び収容比と残留量の関係をみると、温度が高いほど、投薬量が少なくなっているにも関わらず、残留量は多くなっており、温度の影響がきわめて大きいことが判明した。また、倉庫くん蒸の基準薬量では、収容比が大きいほど残留量が少なくなる傾向が認められ、他の穀類（相馬ら、1994）と同様の傾向を示したが、薬量の多いサイロくん蒸の基準では収容比が大きいものの倉庫くん蒸の場合を上回る残留量が認められた。

3. 臭素残留量の経日変化

アメリカ玄米及び中国玄米を $15\text{g}/\text{m}^3$ 、 15°C 、48時間、 $0.3\text{t}/\text{m}^3$ でくん蒸し、臭素残留量の経日変化を調査した結果はFig.2のとおりである。アメリカ玄米の残留量は、中国玄米と比較してやや高かったが、両玄米とも、残留量はくん蒸後数日でほぼ一定となり、大きな減衰は認められなかった。これは、収着したMBが、比較的安定した臭素化合物に変化して、玄米中に

残留しているためと考えられ、くん蒸後の日数により、残留量を減少させることは困難であると考ええる。津村ら（1992、1994）は、収着されたMBが吸収され、くん蒸後臭素残留量が増加する傾向があると報告しているが、今回の試験ではそのような傾向は見られなかった。

4. 温度、収容比及び収着量とくん蒸由来の臭素残留量の関係

アメリカ玄米及び中国玄米を $24\text{g}/\text{m}^3$ 、48時間、 $0.5\text{t}/\text{m}^3$ 、 15°C 及び 25°C でくん蒸したときの、くん蒸温度とくん蒸由来の臭素残留量の関係はFig.3のとおりである。臭素収着量は 5°C の場合に比較して、 15°C では1.02倍、 25°C では1.11～1.13倍となった。これに対して、くん蒸由来の臭素残留量は、 5°C の場合に比較して、 15°C では、1.51～1.89倍、 25°C では2.74～3.46倍となり、温度が高くなるにつれて大幅に増加し、残留率も著しく増加した。このことは、くん蒸温度が高くなるほど、玄米に収着したMBが吸収されて、比較的安定した臭素化合物に変化するなど脱着しにくくなったためと考えられる。

収容比とくん蒸由来の臭素残留量の関係について、アメリカ玄米及び中国玄米を $24\text{g}/\text{m}^3$ 、 15°C 、48時間、 0.1 、 0.3 及び $0.5\text{t}/\text{m}^3$ でくん蒸したときの結果を示すと、Fig.4のとおりである。臭素収着量は収容比 $0.1\text{t}/\text{m}^3$ の場合に比較して、 $0.3\text{t}/\text{m}^3$ では $0.61\sim0.65$ 倍、 $0.5\text{t}/\text{m}^3$ では 0.43 倍になり、収容比が大きくなるにつれて、大幅に減少した。これに対してくん蒸由来の臭素残留量は、収容比 $0.1\text{t}/\text{m}^3$ の場合に比較して、 $0.3\text{t}/\text{m}^3$ では $0.68\sim0.81$ 倍、 $0.5\text{t}/\text{m}^3$ では $0.57\sim0.68$ 倍となり、収容比が大きくなるにつれてやや減少したが、臭素収着量が大幅に減少したことにより、残留率は増加した。このことは、収容比が大きければ、

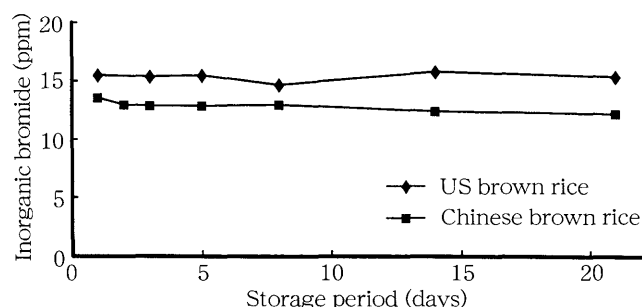


Fig.2. Changes of inorganic bromide residues in imported US and Chinese brown rice fumigated with a dose of $15\text{g}/\text{m}^3$ of methyl bromide for 48 hours at 15°C with loading of $0.3\text{t}/\text{m}^3$.

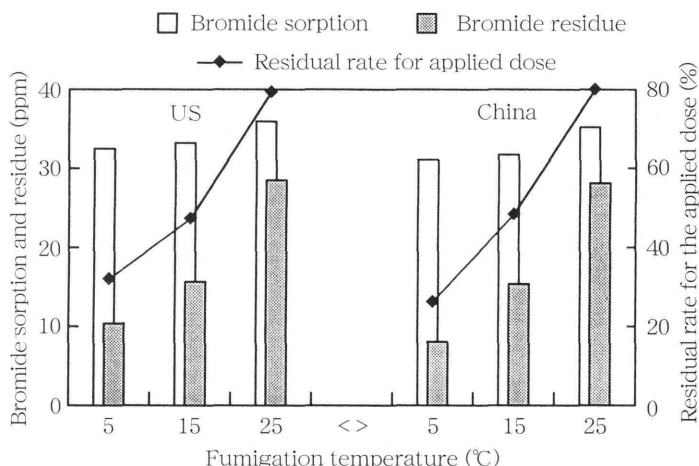


Fig.3. Bromide sorption and residue, residual rate for the applied dose in imported US and Chinese brown rice fumigated with a dose of 24g/m^3 of Methyl bromide for 48 hours with loading of 0.5t/m^3 .

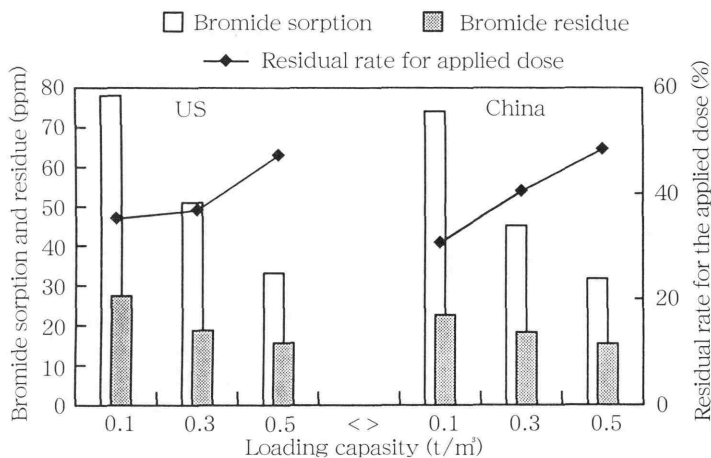


Fig.4. Bromide sorption and residue, residual rate for the applied dose in imported US and Chinese brown rice fumigated with a dose of 24g/m^3 of Methyl bromide for 48 hours at 15°C .

臭素収着量は大幅に減少するが、臭素残留量は、臭素収着量ほど減少しないことを示している。

以上の結果から、輸入米を検疫くん蒸した場合の臭素残留量は基準値の 50ppm を大きく下回っていることが確認された。残留量はくん蒸温度による影響が大きいので、残留量の軽減を図るためには温度コントロールのできる施設でのくん蒸が望ましいが、コントロ

ールできない場合は、くん蒸物の量に見合った施設を使用し、同一薬量の中では最も収容比が大きくなるように設定することが必要である。また、A級倉庫及びかく拌機を用い、低薬量化を図ることは言うまでもないことである。

収着したMBの多くはタンパク質に残留することが報告(白石ら, 1961)されているが、米のタンパク質含量は $6 \sim 14\%$ と差が大きい(横尾, 1990)ため、

品種または産地が異なる米については、さらに調査する必要があると考える。

引用文献

- 赤川敏幸・相馬幸博（1995）：くん蒸試験における各種ガスのガスクロマトグラフによる濃度測定方法。植防研報 31：125-127.
- 赤川敏幸・藪田重樹・岸野秀昭・松岡郁子・後藤睦郎・相馬幸博（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 II. くん蒸時間及びくん蒸温度と臭素残留量。植防研報 30：19-25.
- 秋山博志・川本 登・楯谷昭夫・佐伯 聡・村川昇・相馬幸博・佃 由美子・中島 修（1974）：臭化メチル，臭化エチレンでくん蒸した数種植物の残留臭素量。植防研報 12：42-45.
- 川本 登・楯谷昭夫・星野貴博・莊司宏明・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.
- 農林水産省（1950）：輸入植物検疫規程 別表第3.
- 白石正英・早川 昭・奥村健吾・梅田圭司（1961）：メチルブロマイドに関する研究。食衛誌 2：47-53.
- 相馬幸博・赤川敏幸・三角 隆・藪田重樹・土肥野利幸・横山 亨・加藤利之（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.
- 津村ゆかり・外海泰秀・中村優美子・伊藤誉志男（1992）：かんきつ類の貯蔵及びレモンマーマレード加工過程における収穫後使用される農薬の消長。食衛誌 33：258-266.
- 津村ゆかり・長谷川 新・関口幸弘・中村優美子・外海 泰秀・伊藤誉志男（1994）：そばの貯蔵及びそば切り加工過程における収穫後使用農薬の消長。食衛誌 35：1-7.
- 横尾政雄（1990）：米。化学と生物 28：49-55.