

## 臭化メチルくん蒸された果実の臭素残留量

松岡 郁子・藪田 重樹\*・赤川 敏幸  
横浜植物防疫所調査研究部

Total Bromide Residues in Fruits Fumigated with Methyl Bromide. Ikuko MATSUOKA, Shigeki YABUTA, and Toshiyuki AKAGAWA (Chemical & Physical Control Laboratory, Research Division, Yokohama Plant Protection Station). *Res. Bull. Pl. Prot. Japan* 32: 89-94 (1996).

**Abstract** : Fresh fruits of 13 varieties 14 items were fumigated with methyl bromide (MB) for 2~3 hours at 48.5g/m<sup>3</sup> at 15 °C with loading of 0.1t/m<sup>3</sup> to study inorganic bromide (InBr) residue level and to clear relationship between theoretical absorbed value (AV), residual rate for applied dose (RR) and protein content in fruit (PC) and residual levels. Following fumigation, the air-fumigant mixture was exhausted for 24 hours. The InBr residue was determined with the method (water extraction-ashing-HPLC method) prescribed in Food Sanitation Law.

The residue levels were avocado (67.5ppm), papaya (19.2ppm), kiwi fruit (17.2ppm), pomegranate (16.3ppm), apple (2.8ppm), grapes (3.2ppm) and pineapple (4.4ppm) respectively.

As for the relationship between AV, RR and PC and residual levels, fruit with higher absorption property (lower AV and higher RR); grapefruit (AV:6.5ppm, RR: 65.9%), navel orange (AV:27.4ppm, RR: 30.3%) and kiwi fruit (AV:44.7ppm, RR: 32.3%), fruit with lower absorption property (higher AV and lower RR); mango (AV:91.6ppm, RR: 3.9%), pomegranate (AV:93.1ppm, RR: 8.0%) and persimmon (AV:71.8ppm, RR: 7.8%) respectively. Higher level of InBr was observed fruit containing higher protein content. An adequate correlation was estimated from protein content and residual levels.

**Key words** : methyl bromide, residue, inorganic bromide, fruit fumigation

### はじめに

食品衛生法(昭和22年法律第233号)第7条第1項の規定に基づく「食品、添加物等の規格基準」が平成4年10月27日に一部改正され、穀類と果実については臭素の残留基準値が設定された。また、果実の公定分析法が高速液体クロマトグラフを用いた方法(以下、灰化・LC法)となった。

そこで、植物検疫で実施されている臭化メチル(以下、MB)くん蒸後の果実について、灰化・LC法による臭素残留量を調査し、その実態を把握するとともに、MB収着量及び果実のタンパク含量が残留量に及ぼす影響を調査したので、その結果を報告する。

### 材料及び方法

#### 1. 供試果実

供試果実は、輸入量が多くくん蒸実績のあるもの、輸出国現地で自主くん蒸の可能性のあるもの等を考慮し(横浜植物防疫所, 1996)、ネーブルオレンジ及びレモン、グレープフルーツのかんきつ類果実、アボカド及びマンゴウ、キウイフルーツ、

パインアップル、パパイヤの熱帯産果実、その他ザクロ及びブドウを選定したほか、輸出用生果実として、国内産のリンゴ及びカキ、ミカンの合計13種類14品目を選定した。

#### 2. くん蒸及び試料の保管方法

くん蒸温度の15℃に保管した果実を、容量約30ℓのアクリル樹脂製くん蒸箱(ガスかく拌機、ガス投薬・圧力測定・温度測定・ガス濃度測定孔、ガス排出装置付き)に収容し、48.5g/m<sup>3</sup>、15℃、くん蒸時間2及び3時間(農林水産省, 1950)、収容比0.1t/m<sup>3</sup>の条件でMBくん蒸した。くん蒸は2回反復した。くん蒸中のガス濃度は、赤川・相馬(1995)の方法にしたがって、ガスクロマトグラフ(検出器FID:GC-8A, 島津製作所製)を用い、投薬10, 30分, 1, 2及び3時間後に測定した。くん蒸終了後は1時間強制排気を行った。カートンボックスに果実を収容し、分析まで15℃に24時間保管した。

#### 3. 試験方法

##### 試薬及び装置

蒸留水: 高速液体クロマトグラフ用

燐酸二水素カリウム, 燐酸二水素ナトリウム二水

\*現在、横浜植物防疫所東京支所鹿島出張所

和物、臭化カリウム、水酸化ナトリウム：各特級  
 Tetra-n-butylammonium Phosphate (以下、TBA-P)  
 ：イオンペアー試薬  
 ろ過助剤 (ハイフロースーパーセル)：水で洗浄した  
 もの  
 硫酸：有害金属測定用  
 メタノール：高速液体クロマトグラフ用  
 高速液体クロマトグラフ：島津製作所製 LC-10AD  
 (UV 検出器付)  
 データ処理装置：日本ミリポアリミテッド製ウォー  
 ターズ 805 Data Station  
 電気炉：ADVANTEC KM-420 型  
 振とう機：イワキ KM 式万能シェーカー  
 恒温水槽：TOMBO BORLSV 型液体恒温器湯用  
 ホットプレート：Cimarec HP47134  
 粉碎機：池田理化製 CM-10

### 分析方法

臭素の残留分析は、公定分析法の灰化・L C 法により行った。

試料を 10g 秤量し、蒸留水を加えて磨砕した後、ろ過助剤を用いてろ過し、この抽出液の一定量をニッケル製ルツボに取り、0.5N 水酸化ナトリウム溶液を加え、80℃で乾燥させた。このルツボを 150-200℃のホットプレートで 45 分間加熱し、内容物を炭化させた後、550℃の電気炉中で 15 分間強熱し、内容物を灰化させた。放冷後ルツボ中の内容物を蒸留水で溶解させ、2N 硫酸で中和後、0.05 mol TBA-P を加え、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液の一定量を高速液体クロマトグラフに注入し定量した。

### 高速液体クロマトグラフ条件

カラム：Hypersil ODS (3 μm) 50 mm (L) × 4.6 mm (i.d.)  
 移動相：燐酸二水素カリウム 819mg、燐酸二水素ナ  
 トリウム 714mg、0.5 mol TBA-P 10 ml/水 (1000 ml)  
 流速：0.8 ml/min  
 検出器：UV 検出器  
 測定波長：205nm  
 カラム温度：40℃  
 試料注入量：20 μl

検量線は、臭素量として 0.2 ~ 40 mg/ℓ の臭化カリウム / 5 mmol TBA-P 溶液を数点調整し、上記の条件に設定した高速液体クロマトグラフに注入し、ピーク高を用いて作成した。

添加回収試験は、供試した全果実について臭素量として 80 mg/ℓ 相当の臭化カリウム溶液 2 ml を試料 10g に加えて 2 反復行った。この方法の回収率は 71.6 ~ 98.1% であった。また、検出限界は 1 ppm であった。

分析は、同一試料各 2 点について実施し、併せて、未くん蒸果実も同様に行った。

### 臭素収着量及びくん蒸由来の臭素残留量、臭素残留率の算出

臭素収着量及び臭素残留量、臭素残留率は、次により算出した。

臭素収着量 (ppm)

$$= \{ [G - C \times (1 - W/g)] / W \} \times 0.84$$

G：薬量 (g/m<sup>3</sup>)

C：くん蒸終了時のガス濃度 (mg/ℓ)

W：供試果実の収容量 (t/m<sup>3</sup>)

g：供試果実の比重 (kg/ℓ)、水置換法により測定

0.84：MB ガス収着量 (MB 分子量 94.9) に占める

臭素量 (臭素原子量 79.9)

くん蒸由来の臭素残留量 (ppm)

$$= (\text{くん蒸後の臭素残留量 ppm}) - (\text{くん蒸前の臭素含有量 ppm})$$

臭素残留率 (%)

$$= (\text{くん蒸由来の臭素残留量 ppm} / \text{臭素収着量 ppm}) \times 100$$

### 結果及び考察

#### 1. 検疫薬量基準等でくん蒸した場合の残留量

各果実を検疫薬量基準でくん蒸した場合の臭素収着量、残留量及び残留率は Table 1 のとおりである。C T 値は、くん蒸開始 10 分後からの MB ガス濃度より算出した。

レモン及びネーブルオレンジ、グレープフルーツ、リンゴは 15℃の検疫薬量が 32.5 g/m<sup>3</sup> であるが、本調査においては 15℃、48.5 g/m<sup>3</sup> で行った。

また、カキは輸出予定消毒基準に従い、くん蒸時間を 2 時間に設定した。

ザクロは現地くん蒸及びネーブルオレンジは検疫くん蒸されたものを使用しているため、ダブルくん蒸になっている。

果実の臭素残留量は、最も高いものがアボカドの 67.5 ppm、次いでパパイヤの 19.2 ppm、キウイフルーツの 17.2 ppm、ザクロの 16.3 ppm の順であった。最も低いものはリンゴの 2.8 ppm、次いでブドウの 3.2 ppm、パインアップルの 4.4 ppm の順であった。

**Table 1.** Inorganic bromide sorption, inorganic residue and residual rate for applied dose (residue/sorption ×100) in each fruit fumigated with methyl bromide at 48.5 g/m<sup>3</sup> at 15 °C with loading of 0.1 t/m<sup>3</sup>.

Fruit (Variety) (Production area)	Specific gravity <sup>1)</sup>	Exposure time (h)	Residual gas concn. (mg/ℓ)	CT Value <sup>2)</sup> (mg·h/ℓ)	InBr sorption (ppm)	mean InBr concn. (ppm)			Residual rate (%)	Part of analysis	Maximum residue limits <sup>3)</sup>
						unfum fruit	fum fruit	increase in InB			
Satsuma mandarin (Wase) (Shizuoka pref.)	0.91	2	43.5	85	78.1	1.3	12.9	11.6	14.9	remove epicarp	30
Satsuma mandarin (Futsu) (Shizuoka pref.)	0.91	2	46.1	85	63.2	N.D.	6.1	6.1	9.7	remove epicarp	30
Apple (Fuji) (Yamagata pref.)	0.91	2	50.1	95	32.7	<1.0	2.8	2.8	8.6	remove calyx, core and foundation of stalk	20
Persimmon (Fuyu) (Nara pref.)	0.98	2	44.5	91	71.8	N.D.	5.6	5.6	7.8	remove calyx and seed	20
Pomegranate (USA)	1.00	3	41.6	123	93.1	8.8 <sup>4)</sup>	16.3	7.5	8.0	eatable part	60
Pineapple (Philippines)	0.98	3	50.9	147	23.7	N.D.	4.4	4.4	18.6	remove epipetalous	20
Grapefruit (USA)	0.89	2	53.8	98	6.5	1.4	5.7	4.3	65.9	whole fruit	30
Avocado (Mexico)	0.99	3	31.9	89	166.8	3.5	67.5	64.0	38.4	remove seed	75
Mango (Philippines)	1.02	3	41.7	131	91.6	1.7	5.3	3.6	3.9	remove seed	20
Kiwi fruit (New zealand)	1.04	3	47.8	125	44.9	2.7	17.2	14.5	32.3	remove pericarp	30
Grapes (USA)	1.00	3	51.5	129	18.1	N.D.	3.2	3.2	17.6	remove pedicel	20
Papaya (USA)	0.95	3	41.7	134	94.4	1.1	19.2	18.1	19.2	whole fruit	20
Navel orange (USA)	0.91	2	50.8	97	27.4	7.2 <sup>5)</sup>	15.5	8.3	30.3	whole fruit	30
Lemon (USA)	0.98	2	50.3	98	28.1	1.8	7.4	5.6	20.0	whole fruit	30

1) Specific gravity was measured by water substitution method (g/ml).

2) CT value was calculated based on gas cocentration after 10 minutes.

3) Maximum residue limits based on "Food Sanitation Law".

4) Pomegranate fumigated on export country.

5) Nevel orange fumigated with quarantine treatment schedule.

今回分析した13種類14品目については、食品衛生法で定める残留基準値以内であった。

## 2. くん蒸由来の臭素の収着量、残留量及び残留率

くん蒸中におけるMBガス濃度の経時変化をFig.1に示した。MBガス濃度は、長時間くん蒸の場合と異なり直線的に減衰しており、2～3時間の短時間くん蒸では果実による吸着が進行中であり、飽和吸着量には達していないことが考えられた。

くん蒸に由来する臭素の収着量、残留量及び残留率の関係は、Fig.2のとおりである。臭素残留量が、最も高いものがアボカドの64.0 ppm、次いでパパイヤの18.1 ppm、キウイフルーツの14.5 ppm、早生温州ミカンの11.6 ppmの順で、それぞれ10 ppmを超

えた。最も低いものはリンゴの2.8 ppm、次いでブドウの3.2 ppm、マンゴウ3.6 ppmの順であった。臭素収着量は、グレープフルーツ<ブドウ<パイナップル<ネーブルオレンジ<レモンの順で少なく、アボカド>パパイヤ>ザクロ>マンゴウの順で多かった。残留率は、グレープフルーツ>アボカド>キウイフルーツ>ネーブルオレンジ>レモンの順で高く、20%を超えた。ただし、ザクロとネーブルオレンジの残留量は、現地くん蒸等の臭素残留量を差し引いた値である。

## 臭素収着量と残留率の関係

グレープフルーツ (収着量：6.5 ppm, 残留率：65.9%), ネーブルオレンジ (27.4 ppm, 30.3%), キ

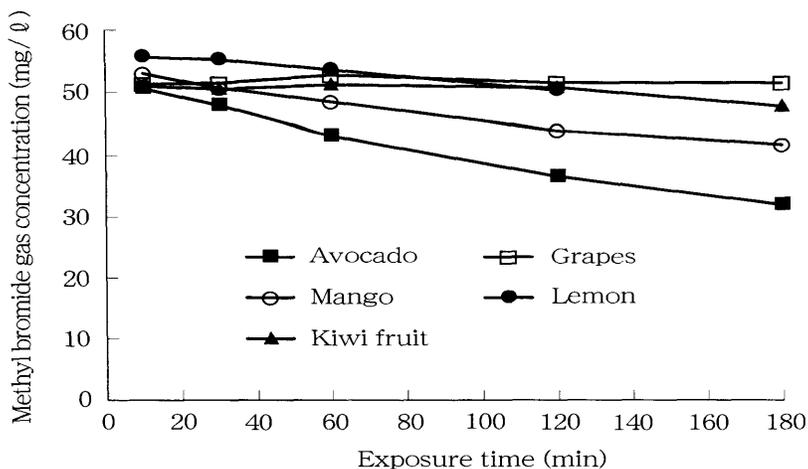


Fig.1. Methyl bromide gas concentrations during fumigation for imported fruits fumigated at a dose of 48.5 g/m<sup>3</sup> for 120 or 180 minutes at 15 °C with loading of 0.1 t/m<sup>3</sup>.

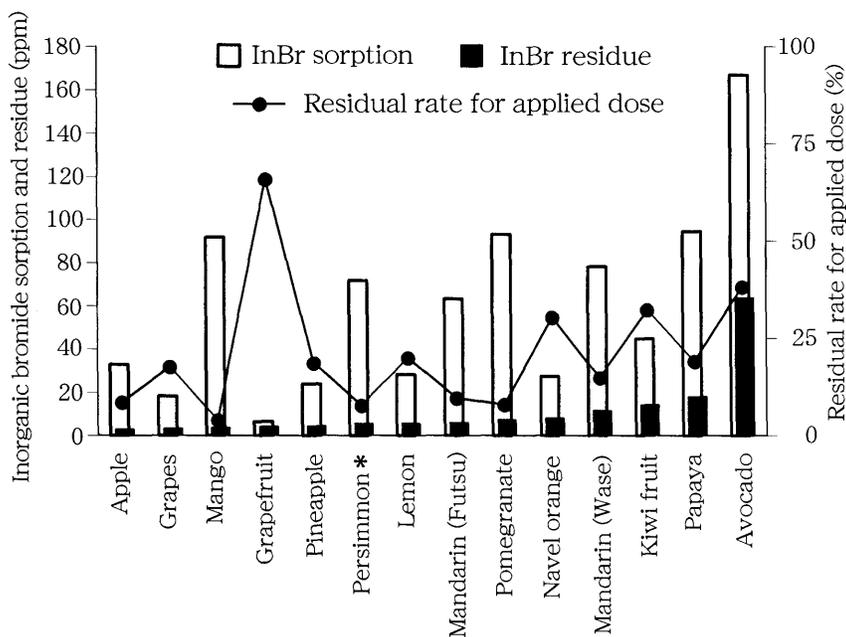


Fig.2. Inorganic bromide sorption, residue and residual rate for applied dose in each fruit fumigated with methyl bromide at plant quarantine treatment schedules.

\* Disinfestation standard for export (at 48.5 m<sup>3</sup> of methyl bromide for 2 hours at 15 °C with loading of 0.1 t/m<sup>3</sup>).

ウイフルーツ (44.9 ppm, 32.3%) 等では収着量は少ないが、残留率は高い傾向がみられた。収着は物理的な吸着と化学的な吸収によって起こる (LINDGRENら, 1968) とされているが、物理的に吸着したMBは今回用いた分析方法では定量されにくいことから、残留量に影響するのは臭素イオンとして吸収されたものが主であると考えられる。したがって、これらの果実では、MBが吸収されやすい性質を有していると考えられる。

マンゴウ (収着量: 91.6 ppm, 残留率: 3.9%) 及びザクロ (93.1 ppm, 8.0%), カキ (71.8 ppm, 7.8%) 等では収着量は比較的多いが、残留率が低いことから、MBが吸収されにくい性質を有していると考えられる。

カンキツ類においては、分析部位として外果皮を含まないもの (温州みかん) と外果皮を含むもの (その他のカンキツ類) があるが、本調査によると、外果皮を含まない果実の残留率が9.7~14.9%であったのに対し、外果皮を含む果実では20.0~65.9%と高い結果となり、外果皮が残留量に与える影響が

大きいことが判明した。

#### 各種果実のタンパク質含量が臭素残留量に与える影響

くん蒸剤の臭化メチルは空気中へ揮発するとともに、植物中の成分、特にタンパク質をメチル化して臭素イオンを生じると考えられている (津村ら, 1992)。果実のタンパク質含量 (日本食品標準成分表, 1983) とくん蒸による臭素残留量の関係は Fig.3 のとおりで、両者間には高い相関があり、タンパク質含量の高い植物では残留量が高くなっており、津村ら (1992) の報告を裏付ける結果となった。

GIBICH & PEDERSEN (1963) は、臭素残留量は脂肪含量とも高い相関関係があると報告しているが、本試験の範囲内では認められなかった。また、白石ら (1961) は、MBくん蒸された玄米の臭素残留量が、タンパク質にきわめて多く、脂質にはほとんど認められず、さらに、大豆の場合は脱脂大豆の方に多いと報告していることから、タンパク質含量が臭素残留量の増減に大きな影響を与えていると考えられる。

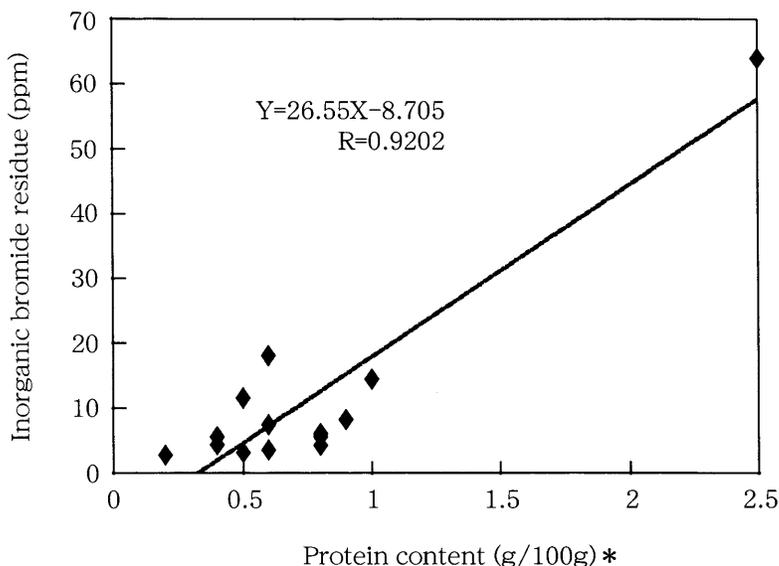


Fig.3. Relationship between inorganic bromide residue and protein content in each fruit.

\* Protein content based on "standard tables of food composition in Japan" (1983).

## 摘 要

1. 13 種類 14 品目の果実を、検疫基準薬量等 (48.5g/m<sup>3</sup>, 15 °C, 0.1t/m<sup>3</sup>, 2 及び 3 時間) で MB くん蒸し、食品衛生法による「食品・添加物等の規格基準」で定められた方法 (灰化・LC 法) を用いて臭素残留量を調査した。
2. 臭素残留量が、高いものはアボカド 67.5 ppm, パパイア 19.2 ppm, キウイフルーツ 17.2 ppm, ザクロ 16.3 ppm, 低いものはリンゴ 2.8 ppm, ブドウ 3.2 ppm, パインアップル 4.4 ppm であったが、各果実の残留量は基準値以内であった。
3. 収着量が少なく、残留率が高い傾向がみられるものは、グレープフルーツ (収着量:6.5 ppm, 残留率:65.9%) 及びネーブルオレンジ (27.4 ppm, 30.3%), キウイフルーツ (44.7 ppm, 32.3%) で、これらの果実は MB が吸収されやすい性質を有している。収着量が多く、残留率が低い傾向がみられるものは、マンゴウ (収着量:91.6 ppm, 残留率:3.9%) 及びザクロ (93.1 ppm, 8.0%), カキ (71.8 ppm, 7.8%) で、これらの果実は MB が吸収されにくい性質を有している。
4. タンパク質含量の高い果実は、残留量が高くなっており、両者間には高い相関があった。
5. 本調査の範囲内では、検疫基準薬量で MB くん

蒸された果実が残留基準を超えることはないと考えられた。

## 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.
- GIBICH J. and PEDERSEN J.R.(1963): Bromide Levels in Mill Fractions of Unfumigated and Fumigated Wheat. Cereal Science Today.8:345.
- 香川 綾 (監修) (1983): 四訂食品成分表. 女子栄養大学出版, pp195 ~ 214
- 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.
- 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): メチルプロマイドに関する研究. 食衛誌 2:47-53.
- 津村 (長谷川) ゆかり・外海泰秀・中村優美子・伊藤誉志男(1992): カンキツ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.
- 横浜植物防疫所(1996): 平成 6 年植物検疫統計第 46 号.