

臭化メチル、青酸及びリン化アルミニウムくん蒸剤の 各種農産物における残留実態調査

横山武彦・山田邦彦*・小川 昇**・三角 隆・内藤浩光・橋本浩明***・小嶋恒夫

横浜植物防疫所調査研究部・*横浜植物防疫所川崎出張所・**名古屋植物防疫所中部空港支所・***横浜植物防疫所

Research on the Actual Situation of Fumigants Residues in Various Agricultural Commodities after Fumigation by Methyl Bromide, Hydrogen Cyanide and Phosphine. Takehiko Yokoyama, Kunihiro Yamada*, Noboru Ogawa**, Takashi Misumi, Hiromitsu Naito, Hiroaki Hashimoto*** and Tsuneo Kobatake. (Research Division, Yokohama Plant Protection Station, 1-16-10, Shinyamashita, Naka-ku, Yokohama, 231-0801, Japan, *Kawasaki Branch, Yokohama Plant Protection Station, **Chubu-airport Sub-station, Nagoya Plant Protection Station and ***Yokohama Plant Protection Station). e-mail: yokoyamata@pps.maff.go.jp. *Res. Bull. Pl. Prot. Japan. Suppl.* 48: 1-15 (2012).

Abstract: In order to investigate the residue of fumigants after fumigation which are commonly used in plant quarantine treatment, residue trials were conducted by using 43 agricultural commodities including cereal grains, beans, fruits and vegetables after fumigation with Methyl Bromide (CH_3Br), Hydrogen Cyanide (HCN) and Phosphine (PH_3). The residue levels of inorganic bromide, i.e. residual component subject to Maximum Residue Limit (MRL), is relatively high in maize, soy bean, sesame seed, squash, bell pepper, chestnuts, asparagus, broccoli and okra, although those residue levels were below MRLs. HCN residues were below LOQ (Level of Quantification) in approximately half of commodities, and residue levels were lower than MRLs even if quantified. PH_3 residues were relatively higher in rapeseed than in sorghum, but were lower than MRLs in both commodities. And comparative residue trials were also conducted to investigate the effect of fumigation temperature on PH_3 residue. 8 commodities were fumigated at 5°C and at 35°C then PH_3 residues were analyzed. Consequently the residue levels did not differ between some commodities, but were higher at 5°C than at 35°C in other commodities. These results suggested that PH_3 residues were likely to be higher at lower fumigation temperature.

Key words: residue, fumigation, phosphine, methyl bromide, hydrogen cyanide

緒 言

近年、消費者の食の安全・安心への関心は高く、農産物中の残留農薬にも高い関心が寄せられている。植物検疫において、検疫措置として広範に使用されるくん蒸剤も、農薬取締法（昭和23年7月1日法律第82号）に基づく「農薬」に該当し、農薬登録にあたっては作物残留試験が求められており（農林水産省、2000）、その残留性については、食品衛生法（昭和22年12月24日法律第233号）に基づく規格基準（残留農薬基準）の規制対象となっている。

本報告では、コムギ、ダイズなど穀類・豆類9作物、バナナ、オレンジなど青果物28作物について2010年度（平成22年度）及び2011年度（平成23年度）に実施した作物残留試験の結果について報告する。また、くん蒸温度の違いがリン化水素（ PH_3 ）の残留量に影響するかについて、8作物を用いた比較試験を実施したのであわせて報告する。

材料及び方法

1. 供試薬剤

植物検疫で使用されているくん蒸剤である臭化メチル剤（化学式： CH_3Br 、三光化学工業㈱製、純度99.5%、以下「MB」）、青酸剤（化学式：HCN、日宝化学㈱製、純度98%、以下「HCN」）、リン化アルミニウム剤（試験では、殺虫成分及び残留農薬基準の規制対象成分である「リン化水素」を使用、化学式： PH_3 、高千穂化学工業㈱製、純度13.22%又は9.96%、 N_2 バランス。以下「 PH_3 」）を調査対象とした。

2. 供試作物

それぞれの薬剤について、供試した作物及び産地は以下のとおりであり、各くん蒸剤に供試した作物及び分析部位は、Table 1. のとおりである。

(1) MB

ダイズ（*Glycine max*、千葉県産、北海道産）コムギ

(*Triticum aestivum*、千葉県産、アメリカ産)、オオムギ (*Hordeum vulgare*、高知県産、オーストラリア産)、トウモロコシ (*Zea mays*、オーストラリア産、アメリカ産)、ゴマ (*Sesamum indicum*、ウガンダ産、ナイジェリア産)、カカオ (*Theobroma cacao*、ガーナ産)、コーヒー (*Coffea arabica*、インドネシア産、コロンビア産)、モロコシ (*Sorghum bicolor*、岩手県産、オーストラリア産)、カボチャ (*Cucurbita maxima*×*C. moschata*、茨城県産、神奈川県産)、クリ (*Castanea crenata*、宮崎県産、千葉県産)、アスパラガス (*Asparagus officinalis* var. *altilis*、北海道産、佐賀県産)、ネギ (*Allium fistulosum*、千葉県産)、タマネギ (*Allium cepa*、香川県産)、ブロッコリー (*Brassica oleracea* var. *italica*、長野県産、北海道産)、キウイフルーツ (*Actinidia chinensis* Planch.、ニュージーランド産)、セルリー (*Apium graveolens*、長野県産、茨城県産)、グレープフルーツ (*Citrus paradisi*、南アフリカ産)、レモン (*Citrus limon*、チリ産)、オレンジ (*Citrus sinensis*、オーストラリア産、南アフリカ産)、ライム (*Citrus aurantifolia*、メキシコ産)、ニンニク (*Allium sativum*、岩手県産、青森県産)、オクラ (*Abelmoschus esculentus*、高知県産、群馬県産)、レタス (*Lactuca sativa* var. *capitata*、長野県産、群馬県産)、イチゴ (*Fragaria*×*ananassa*、栃木県産、静岡県産)、ピーマン (*Capsicum annuum* var. *grossum*、茨城県産、福島県産)、メロン (*Cucumis melo*、山形県産、千葉県産)、チコリ (*Cichorium intybus*、岐阜県産、ベルギー産)、ブルーベリー (*Vaccinium corymbosum*、カナダ産)、オウトウ (*Prunus avium*、山形県産) の 29 作物を供試した。

Table 1. Commodities used for each test and portion to be analyzed.

Commodity	Fumigant used for each test				Portion to be analyzed
	MB	HCN	PH ₃	PH ₃ Temp. ¹⁾	
Almond				○	Seed after removal of hull and shell
Asparagus	○				Stems
Avocado		○			Fruit after removal of stone
Azuki bean				○	Dry seed
Banana		○			Fruit after removal of stems
Barley	○				Threshed grain with hull
Bell pepper	○	○			Fruit after removal of stems
Blueberry	○	○			Berry after removal of stalks
Broccoli	○				Flower head and stems
Buck wheat				○	Threshed grain with hull
Cacao	○				Bean
Carambola		○			Whole Fruit
Carrot		○			Root after removal of tops and bottom of stem
Celery	○				Tops after removal of roots
Cherry	○				Fruit after removal of stems and stones
Chestnut	○				Nutmeat after removal of shell
Chicory	○	○			Tops after removal of stalks and obviously decomposed or withered leaves
Coconut		○			Fruit after removal of shell (meat and liquid combined)
Coffee	○				Bean
Cotton seed				○	Seed after removal of hull and shell
Garlic	○				Bulb after removal of roots and skin
Grapefruit	○	○			Fruit after removal of stem end
Head lettuce	○				Top after removal of stalks and obviously decomposed or withered leaves
Kiwi fruit	○	○			Fruit after removal of stem end and peel
Lemon	○	○			Fruit after removal of stem end
Lime	○	○			Fruit after removal of stem end
Maize	○				Dry grain without husk and cob
Mango		○			Whole fruit after removal of stone
Melon	○				Fruit after removal of stem end and peel
Okra	○				Fruit after removal of stems
Onion	○	○			Bulb after removal of roots and skin
Orange	○	○			Fruit after removal of stem end
Peanut				○	Nutmeat after removal of shell
Pineapple		○			Fruit after removal of crown
Rapeseed			○		Seed
Rice(Brown)				○	Grain
Sesame	○				Seed
Sorghum	○		○	○	Grain
Soybean	○			○	Dry seed
Squash	○	○			Fruit after removal of stems
Strawberry	○				Fruit after removal of stem end
Green onion(Welsh onion)	○	○			Leaves after removal of roots
Wheat	○				Grain

1): Phosphine residue analysis on different fumigation conditions of 5°C and 35°C.

(2) HCN

バナナ (*Musa acuminata*、エクアドル産)、パイナップル (*Ananas comosus*、フィリピン産)、グレープフルーツ (アメリカ産)、カボチャ (北海道産)、レモン (佐賀県産、大分県産)、アボカド (*Persea americana*、メキシコ産)、ネギ (千葉県産)、タマネギ (北海道産)、キウイフルーツ (愛媛県産、和歌山県産)、オレンジ (オーストラリア産、アメリカ産)、ライム (メキシコ産)、ピーマン (鹿児島県産、茨城県産)、ココヤシ (*Cocos nucifera*、フィリピン産)、マンゴー (*Mangifera indica*、ブラジル産、タイ産)、チコリ (岐阜県産、ベルギー産)、ブルーベリー (オーストラリア産、チリ産)、ニンジン (*Daucus carota* var. *sativa*、北海道産、千葉県産)、ゴレンシ (*Averrhoa carambola*、メキシコ産) の18作物を供試した。

(3) PH₃

ダイズ (千葉県産)、コメ (*Oryza sativa*、千葉県産)、綿実 (*Gossypium spp.*、オーストラリア産)、ラッカセイ (*Arachis hypogaea*、千葉県産)、モロコシ (岩手県産、オーストラリア産)、ソバ (*Fagopyrum esculentum*、長野県産)、アーモンド (*Prunus amygdalus*、アメリカ産)、アズキ (*Vigna angularis*、北海道産)、ナタネ (*Brassica napus*、カナダ産) の9作物を供試した。

3. 試験方法

(1) くん蒸

① MB 及び PH₃

市場より入手した作物は、穀類・豆類はプラスチック製の密閉容器、青果物はダンボール箱に収容しくん蒸前日まで5℃で保管し、くん蒸前日から所定のくん蒸温度に温度順化を行い、試験に供試した。くん蒸は6又は30lの投薬孔、ガス採取孔、温度センサー挿入孔、ガス排出孔付きアクリル製のくん蒸箱を用いて行い、投薬は、MBはバイアルビンから、PH₃はガスボンベからガラス製注射器を用いて所定量をガス態で採取して行った。くん蒸中のガス濃度は、MBはくん蒸開始30分後及びくん蒸終了時に検知管法 (光明理化学工業㈱製 157SH) で、PH₃はくん蒸開始30分後、6時間後、6日後及びくん蒸終了時にTCD付きガスクロマトグラフ (㈱島津製作所製 GC2014 及び GC-14) を用いて測定した。くん蒸中の温度測定は、自動温度記録装置 (チノ㈱製 熱電対型) を用いて行った。くん蒸終了時のガス残存率は、式①により算出した。くん蒸終了後、ガス排気装置を使用し1時間以上排気した後、検知管法によりガスが十分排気されたことを確認した。

$$\text{ガス残存率 (\%)} = (\text{くん蒸終了時のガス濃度 (g/m}^3\text{)} \div \text{薬量 (g/m}^3\text{)}) \times 100 \cdots \text{①}$$

また、くん蒸条件は、検疫処理基準 (農林水産省 1971) に準じて以下のとおりとした。

MB

穀類・豆類：温度10℃、20℃又は35℃、収容比0.1kg/l又は0.3kg/l、くん蒸時間24時間、48時間、72時間、薬量10g/m³～59g/m³

かんきつ類：温度25℃、収容比0.1kg/l、くん蒸時間2時間、薬量48.5g/m³

ニンニク：温度25℃、収容比0.1kg/l、くん蒸時間2時間、薬量32.5g/m³

クリ：温度25℃、収容比0.1kg/l、くん蒸時間4時間、薬量40.5g/m³

その他の青果物：温度25℃、収容比0.1kg/l、くん蒸時間3時間、薬量48.5g/m³

PH₃

穀類・豆類：温度5℃又は35℃、収容比0.1kg/l、くん蒸日数9日間、薬量3g/m³

② HCN

供試作物の入手及び保管方法は上述のMB及びPH₃と同じとし、くん蒸は、神奈川県内の植物防疫所指定くん蒸倉庫において以下の検疫処理基準 (農林水産省、1971) で行った。

青果物：温度13.5～20.0℃、収容比0.1kg/l以下、くん蒸時間30分、薬量1.8g/m³

くん蒸及び排気終了後、各作物は室温で分析日まで保管した。

また、PH₃については、くん蒸温度の違いによる残留量の比較を行うため、(ダイズ、コメ、綿実、ラッカセイ、モロコシ、ソバ、アーモンド、アズキ) 8作物についてそれぞれ5℃と35℃においてくん蒸を行い、各作物での残留量の比較を行った。なお、本試験では温度による残留性の違いを調査する観点から、全ての作物で同じくん蒸条件 (PH₃：3g/m³、9日間くん蒸) としており、一部作物のくん蒸条件は農薬登録における使用方法及び消毒方法の基準 (農林水産省、1971) と異なる条件となっている。

(2) 残留分析

① MB

分析対象成分を無機臭素 (Br) とし、磨砕均質化した試料に10%水酸化カリウム・エタノール水溶液を加え、ホットプレート上で蒸発乾固した後、電気炉で徐々に550℃まで温度を上昇させ5時間加熱し灰化した。これを放冷し水を加えて溶解した後、ろ過し、ろ液にメチルオレンジ試薬を加え、淡赤色を呈するまで2mol/lの硫酸を添加して得られた溶液に10%スルファミン酸溶液及び3-ペンタノン0.05mlを加えて混和した。さらに、2%過酸化水素水及びヘキサン10mlを加え振り混ぜ静置後、ヘキサン層をろ

過し誘導体化したろ過液を、ECD 検出器付きガスクロマトグラフ（アジレント・テクノロジー社製 7890A、またはヒューレット・パッカード社製 6980）を用いて定量（定量限界：1.0～10ppm）した。

② HCN

分析対象成分をシアン化水素とし、磨砕均質化した試料に10%酒石酸及び消泡剤を加え水蒸気蒸溜し、水酸化ナトリウム溶液に通気捕集した。得られた溶液を定溶分取して酢酸で中和後、リン酸緩衝液、クロラミン T 溶液及び4-ピリジンカルボン酸・ピラゾロン溶液を加えて発色させ、分光光度計（株島津製作所社製 UVmini-1240）で定量（定量限界：0.1～0.5ppm）した。

③ PH₃

分析対象成分を PH₃ とし、試料をバイアル瓶に採取し、水を加えて密閉した後、120℃で20分間加熱し、2時間放冷した。このバイアル瓶よりヘッドスペースガスの一部を採取し、FPD 検出器付きガスクロマトグラフ（アジレント・テクノロジー社製 5989 II）または株島津製作所製 GC2014 で定量（定量限界：0.005ppm）した。

なお、残留分析は、残留値データの公正性と信頼性確保のため、作物残留分野において GLP 基準（農林水産省、1999）への適合性確認を受けた機関（FAMIC、2012）で実施した。

結果及び考察

各剤、各作物での残留分析の結果を Table 2. ～ Table 5. に示した。

Table 2. Inorganic Bromide residues in several commodities.

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)				Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.			
Maize	(control)	Australia	-	<10(6.6) ³⁾	<10(6.5)	<10	-	80	-
		United States	-	<2.0(0.9)	<2.0(0.8)	<2.0	-		-
	24hr 59g/m ³ 10°C 0.3kg/l loading	Australia	1	31	28	30	± 1.5		27.5
			7	33	32	32	± 0.5		
			14	33	32	32	± 0.5		
		United States	1	24.0	22.7	23.4	± 0.7		30.8
			7	24.1	23.8	24.0	± 0.2		
			14	24.9	23.7	24.3	± 0.6		
	24hr 48g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Australia	1	33	31	32	± 1.0		26.3
			7	34	34	34	± 0.0		
			14	35	35	35	± 0.0		
		United States	1	30.2	29.9	30.0	± 0.2		39.4
			7	29.7	29.3	29.5	± 0.2		
			14	30.5	30.3	30.4	± 0.1		
	24hr 35g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Australia	1	41	39	40	± 1.0		42.0
			7	45	43	44	± 1.0		
			14	45	42	44	± 1.5		
		United States	1	58.6	54.9	56.8	± 1.9		30.0
			7	56.4	55.6	56.0	± 0.4		
			14	56.2	55.8	56.0	± 0.2		
	48hr 39g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Australia	1	40	40	40	± 0.0		27.7
			7	42	41	42	± 0.5		
			14	42	40	41	± 1.0		
		United States	1	43.7	42.7	43.2	± 0.5		20.8
			7	46.8	44.1	45.4	± 1.3		
			14	46.2	43.4	44.8	± 1.4		
	48hr 24g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Australia	1	46	43	44	± 1.5		24.2
			7	42	40	41	± 1.0		
			14	40	39	40	± 0.5		
		United States	1	57.4	54.4	55.9	± 1.5		17.5
			7	57.6	53.7	55.6	± 2.0		
			14	54.8	51.7	53.2	± 1.5		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)			Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.		
Maize	72hr 38g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Australia	1	59	59	59 ± 0.0	80	21.3
			7	65	61	63 ± 2.0		
			14	60	58	59 ± 1.0		
		United States	1	54.4	52.1	53.2 ± 1.1		18.9
			7	53.4	49.5	51.4 ± 2.0		
			14	53.2	53.0	53.1 ± 0.1		
	72hr 22g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Australia	1	37	35	36 ± 1.0		16.8
			7	36	34	35 ± 1.0		
			14	35	34	34 ± 0.5		
		United States	1	58.2	53.9	56.0 ± 2.2		9.5
			7	54.8	54.1	54.4 ± 0.3		
			14	56.4	52.9	54.6 ± 1.8		
Soybean	(control)	Chiba Pref.	-	<1.0	<1.0	<1.0	200	-
		Hokkaido	-	<3.0(2.0)	<3.0(1.9)	<3.0		-
	24hr 59g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	87.6	80.9	84.2 ± 3.3		30.3
			7	83.1	80.9	82.0 ± 1.1		
			14	67.0	65.4	66.2 ± 0.8		
		Hokkaido	1	67.0	65.4	66.2 ± 0.8		32.0
			7	73.7	68.7	71.2 ± 2.5		
			14	66.5	63.4	65.0 ± 1.6		
	24hr 35g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	26.2	24.0	25.1 ± 1.1		81.1
			7	26.2	25.4	25.8 ± 0.4		
			14	68.5	67.7	68.1 ± 0.4		27.1
		Hokkaido	1	68.5	67.7	68.1 ± 0.4		
			7	73.6	72.3	73.0 ± 0.6		
			14	69.0	65.3	67.2 ± 1.9		
	48hr 42g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	88.3	79.9	84.1 ± 4.2		15.2
			7	87.0	81.2	84.1 ± 2.9		
			14	79.3	73.5	76.4 ± 2.9		12.9
		Hokkaido	1	79.3	73.5	76.4 ± 2.9		
			7	71.5	71.3	71.4 ± 0.1		
			14	75.9	75.2	75.6 ± 0.4		
	48hr 25g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	44.8	44.2	44.5 ± 0.3		30.4
			7	42.3	40.0	41.2 ± 1.1		
			14	59.1	56.6	57.8 ± 1.3		8.4
		Hokkaido	1	59.1	56.6	57.8 ± 1.3		
			7	54.3	52.1	53.2 ± 1.1		
			14	63.1	62.1	62.6 ± 0.5		
	72hr 41g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	60.3	57.7	59.0 ± 1.3		9.0
			7	73.2	71.1	72.2 ± 1.1		
			14	61.5	59.9	60.7 ± 0.8		33.2
		Hokkaido	1	61.5	59.9	60.7 ± 0.8		
			7	72.8	68.6	70.7 ± 2.1		
			14	70.7	69.5	70.1 ± 0.6		
	72hr 23g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	29.2	27.4	28.3 ± 0.9		22.6
			7	32.0	30.5	31.2 ± 0.8		
			14	43.7	43.3	43.5 ± 0.2		8.7
		Hokkaido	1	43.7	43.3	43.5 ± 0.2		
			7	46.6	43.7	45.2 ± 1.5		
			14	43.8	42.4	43.1 ± 0.7		
Wheat	(control)	Chiba Pref.	-	1.2	1.2	1.2	50	-
		United States	-	<2.0(1.8)	<2.0(1.7)	<2.0		-
	24hr 49g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	32.2	31.4	31.8 ± 0.4		62.7
			7	35.4	33.3	34.4 ± 1.1		
			14	20.9	20.9	20.9 ± 0.0		51.4
		United States	1	20.9	20.9	20.9 ± 0.0		
			7	22.5	22.3	22.4 ± 0.1		
			14	22.6	22.0	22.3 ± 0.3		
	24hr 29g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	22.9	22.2	22.6 ± 0.3		59.7
			7	21.8	21.6	21.7 ± 0.1		
			14	40.2	38.4	39.3 ± 0.9		43.4
		United States	1	40.2	38.4	39.3 ± 0.9		
			7	43.7	42.5	43.1 ± 0.6		
			14	39.3	38.4	38.8 ± 0.4		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)			Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.		
Wheat	48hr 29g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	26.3	25.4	25.8 ± 0.5	50	42.4
			7	30.2	29.3	29.8 ± 0.4		
		United States	1	20.3	20.1	20.2 ± 0.1		18.6
			7	21.0	18.9	20.0 ± 1.1		
			14	17.5	16.9	17.2 ± 0.3		
	48hr 18g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	26.9	26.4	26.6 ± 0.3		-
			7	28.0	27.2	27.6 ± 0.4		
		United States	1	36.7	36.3	36.5 ± 0.2		11.7
			7	35.5	34.7	35.1 ± 0.4		
			14	32.0	30.9	31.4 ± 0.6		
	72hr 28g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	26.7	26.5	26.6 ± 0.1		28.6
			7	28.3	27.0	27.6 ± 0.7		
		United States	1	24.1	23.6	23.8 ± 0.3		32.1
			7	25.5	24.6	25.0 ± 0.4		
			14	26.4	24.2	25.3 ± 1.1		
	72hr 16g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	1	29.8	27.7	28.8 ± 1.1		38.8
			7	33.0	32.4	32.7 ± 0.3		
		United States	1	33.6	32.4	33.0 ± 0.6		26.3
			7	35.8	35.4	35.6 ± 0.2		
			14	34.9	33.3	34.1 ± 0.8		
Barley	(control)	Kochi Pref.	-	2.0	2.0	2.0 -	50	-
		Australia	-	5.1	5.0	5.0 -		-
	24hr 49g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Kochi Pref.	1	23.6	21.7	22.6 ± 1.0		67.3
			7	23.4	21.4	22.4 ± 1.0		
		Australia	1	19.8	19.8	19.8 ± 0.0		58.8
			7	19.9	18.9	19.4 ± 0.5		
			14	18.6	17.9	18.2 ± 0.4		
	24hr 29g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Kochi Pref.	1	26.0	25.6	25.8 ± 0.2		57.2
			7	21.9	21.8	21.8 ± 0.0		
		Australia	1	30.2	29.3	29.8 ± 0.4		72.4
			7	31.3	30.8	31.0 ± 0.3		
			14	30.2	28.3	29.2 ± 0.9		
	48hr 29g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Kochi Pref.	1	16.1	15.3	15.7 ± 0.4		40.3
			7	14.8	14.6	14.7 ± 0.1		
		Australia	1	18.6	17.6	18.1 ± 0.5		49.3
			7	15.9	15.7	15.8 ± 0.1		
			14	18.5	18.5	18.5 ± 0.0		
	48hr 18g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Kochi Pref.	1	24.9	22.5	23.7 ± 1.2		31.7
			7	29.4	28.2	28.8 ± 0.6		
		Australia	1	28.1	27.8	28.0 ± 0.2		52.8
			7	29.6	29.2	29.4 ± 0.2		
			14	29.0	28.4	28.7 ± 0.3		
	72hr 28g/m ³ 20°C 0.3kg/l loading	Kochi Pref.	1	19.1	18.7	18.9 ± 0.2		35.4
			7	18.8	17.5	18.2 ± 0.7		
		Australia	1	22.5	22.4	22.4 ± 0.1		38.6
			7	24.8	23.4	24.1 ± 0.7		
			14	23.5	22.9	23.2 ± 0.3		
	72hr 16g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Kochi Pref.	1	23.0	21.2	22.1 ± 0.9		27.5
			7	23.8	23.7	23.8 ± 0.1		
		Australia	1	28.2	27.8	28.0 ± 0.2		39.4
			7	31.2	28.8	30.0 ± 1.2		
			14	28.0	27.9	28.0 ± 0.1		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)			Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) ²⁾
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.		
Sesame	(control)	Uganda	-	<3.0(2.4)	<3.0(2.3)	<3.0	-	-
		Nigeria	-	16	16	16	-	-
	24hr 35g/m ³ 10℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	15.4	14.6	15.0 ± 0.4	110	54.0
			7	20.7	19.8	20.2 ± 0.4		
			14	18.0	17.1	17.6 ± 0.4		
	24hr 29g/m ³ 20℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	22	21	22 ± 0.5		56.6
			7	24	24	24 ± 0.0		
			14	25	25	25 ± 0.0		
	24hr 21g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	46.3	45.9	46.1 ± 0.2		45.1
			7	44.5	42.9	43.7 ± 0.8		
			14	62.7	61.2	62.0 ± 0.8		
	48hr 25g/m ³ 10℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	48	47	48 ± 0.5		49.7
			7	57	57	57 ± 0.0		
			14	71	71	71 ± 0.0		
	48hr 15g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	48.2	48.0	48.1 ± 0.1		60.0
			7	56.6	54.5	55.6 ± 1.1		
			14	49.5	47.7	48.6 ± 0.9		
	72hr 24g/m ³ 10℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	45	45	45 ± 0.0		70.0
			7	50	48	49 ± 1.0		
			14	43	40	42 ± 1.5		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	47.0	46.1	46.6 ± 0.4		43.2
			7	51.0	47.9	49.4 ± 1.6		
			14	37.2	37.0	37.1 ± 0.1		
	72hr 19g/m ³ 20℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	37	36	36 ± 0.5		50.4
			7	39	39	39 ± 0.0		
			14	39	38	38 ± 0.5		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	33.8	33.7	33.8 ± 0.0		54.0
			7	39.9	37.3	38.6 ± 1.3		
			14	34.3	34.1	34.2 ± 0.1		
	72hr 19g/m ³ 20℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	30	30	30 ± 0.0		47.5
			7	34	33	34 ± 0.5		
			14	31	29	30 ± 1.0		
	72hr 15g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	63.0	62.0	62.5 ± 0.5		49.3
			7	63.7	59.2	61.4 ± 2.3		
			14	65.8	64.1	65.0 ± 0.9		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	49	48	48 ± 0.5		56.0
			7	48	46	47 ± 1.0		
			14	55	54	54 ± 0.5		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	26.8	25.8	26.3 ± 0.5		37.5
			7	42.8	41.1	42.0 ± 0.8		
			14	34.0	33.0	33.5 ± 0.5		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	48	46	47 ± 1.0		41.3
			7	32	31	32 ± 0.5		
			14	38	38	38 ± 0.0		
	72hr 19g/m ³ 20℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	46.9	44.9	45.9 ± 1.0		23.7
			7	69.1	64.7	66.9 ± 2.2		
			14	63.9	61.5	62.7 ± 1.2		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	77	73	75 ± 2.0		26.3
			7	78	76	77 ± 1.0		
			14	84	84	84 ± 0.0		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Rep. of Uganda	1	45.7	45.2	45.4 ± 0.3		28.6
			7	41.4	40.3	40.8 ± 0.6		
			14	42.6	42.3	42.4 ± 0.2		
	72hr 14g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Federal Rep. of Nigeria	1	46	45	46 ± 0.5		50.0
			7	46	42	44 ± 2.0		
			14	48	46	47 ± 1.0		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)			Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.		
Cacao	(control)	Rep. of Ghana	-	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0	-	-
		Rep. of Ghana	-	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0	-	-
	24hr 28g/m ³ 20°C	Rep. of Ghana	1	15.1	14.6	14.8 ± 0.3	50	51.4
			7	14.8	14.6	14.7 ± 0.1		
			14	17.4	16.3	16.8 ± 0.5		
	0.1kg/l loading	Rep. of Ghana	1	25.0	24.7	24.8 ± 0.2		51.4
			7	30.1	30.0	30.0 ± 0.1		
			14	33.1	32.9	33.0 ± 0.1		
	24hr 17g/m ³ 35°C	Rep. of Ghana	1	22.7	22.6	22.6 ± 0.0		61.8
			7	23.9	23.4	23.6 ± 0.3		
			14	31.1	29.7	30.4 ± 0.7		
	0.1kg/l loading	Rep. of Ghana	1	35.3	34.8	35.0 ± 0.3		61.8
			7	45.1	43.3	44.2 ± 0.9		
			14	44.9	41.8	43.4 ± 1.6		
	48hr 18g/m ³ 20°C	Rep. of Ghana	1	18.8	18.1	18.4 ± 0.3		50.0
			7	22.7	22.1	22.4 ± 0.3		
			14	26.9	25.0	26.0 ± 0.9		
	0.1kg/l loading	Rep. of Ghana	1	23.3	22.3	22.8 ± 0.5		45.0
			7	26.0	25.8	25.9 ± 0.1		
			14	29.4	28.8	29.1 ± 0.3		
	48hr 11g/m ³ 35°C	Rep. of Ghana	1	24.5	24.4	24.4 ± 0.1		36.4
			7	27.4	27.2	27.3 ± 0.1		
			14	30.7	29.0	29.8 ± 0.8		
	0.1kg/l loading	Rep. of Ghana	1	37.7	34.7	36.2 ± 1.5		36.4
			7	43.2	42.5	42.8 ± 0.4		
			14	43.0	39.9	41.4 ± 1.6		
	72hr 18g/m ³ 20°C	Rep. of Ghana	1	21.7	21.3	21.5 ± 0.2		40.0
			7	25.1	23.7	24.4 ± 0.7		
			14	26.0	25.4	25.7 ± 0.3		
	0.1kg/l loading	Rep. of Ghana	1	31.1	29.5	30.4 ± 0.8		40.0
			7	37.3	36.4	36.8 ± 0.4		
			14	36.9	33.9	35.4 ± 1.5		
	72hr 10g/m ³ 35°C	Rep. of Ghana	1	26.6	26.3	26.4 ± 0.2		21.0
			7	28.1	27.3	27.7 ± 0.4		
			14	30.0	27.5	28.8 ± 1.3		
	0.1kg/l loading	Rep. of Ghana	1	43.3	42.9	43.1 ± 0.2		32.0
			7	42.7	39.6	41.2 ± 1.6		
			14	45.6	42.2	43.9 ± 1.7		
Coffee	(control)	Indonesia	-	2.1	2.1	2.1	-	-
		Rep. of Colombia	-	<2.0(0.3)	<2.0(0.2)	<2.0	-	-
	24hr 28g/m ³ 10°C	Indonesia	1	7.5	7.4	7.4 ± 0.0	60	51.4
			7	8.3	8.0	8.2 ± 0.2		
			14	8.1	7.5	7.8 ± 0.3		
	0.1kg/l loading	Rep. of Colombia	1	8.1	7.9	8.0 ± 0.1		57.9
			7	10.0	9.4	9.7 ± 0.3		
			14	9.7	9.3	9.5 ± 0.2		
	24hr 23g/m ³ 20°C	Indonesia	1	13.0	12.8	12.9 ± 0.1		66.1
			7	13.5	13.4	13.4 ± 0.0		
			14	13.5	13.4	13.4 ± 0.0		
	0.1kg/l loading	Rep. of Colombia	1	12.3	12.2	12.2 ± 0.1		66.1
			7	14.2	14.1	14.2 ± 0.0		
			14	14.0	13.6	13.8 ± 0.2		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)			Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.		
Coffee	24hr 17g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	22.0	20.5	21.2 ± 0.8	60	58.8
			7	22.0	21.6	21.8 ± 0.2		
			14	20.8	20.5	20.6 ± 0.2		
		Rep. of Colombia	1	27.1	26.8	27.0 ± 0.2		70.6
			7	27.9	27.4	27.6 ± 0.3		
			14	26.4	26.3	26.4 ± 0.0		
	48hr 18g/m ³ 10℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	8.8	8.4	8.6 ± 0.2		60.0
			7	9.8	9.3	9.6 ± 0.3		
			14	9.8	9.8	9.8 ± 0.0		
		Rep. of Colombia	1	7.8	7.4	7.6 ± 0.2		60.0
			7	9.0	9.0	9.0 ± 0.0		
			14	9.5	8.8	9.2 ± 0.3		
	48hr 15g/m ³ 20℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	13.3	13.3	13.3 ± 0.0		48.0
			7	15.2	14.6	14.9 ± 0.3		
			14	13.1	13.1	13.1 ± 0.0		
		Rep. of Colombia	1	15.4	15.2	15.3 ± 0.1		48.0
			7	18.1	18.0	18.0 ± 0.1		
			14	18.4	18.1	18.2 ± 0.1		
	48hr 11g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	22.2	22.1	22.2 ± 0.0		45.5
			7	21.5	20.6	21.0 ± 0.4		
			14	22.3	21.9	22.1 ± 0.2		
		Rep. of Colombia	1	30.9	29.7	30.3 ± 0.6		81.1
			7	28.9	27.4	28.2 ± 0.8		
			14	22.1	21.7	21.9 ± 0.2		
	72hr 18g/m ³ 10℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	10.6	10.1	10.4 ± 0.3		40.0
			7	12.0	11.9	12.0 ± 0.0		
			14	13.1	12.6	12.8 ± 0.3		
		Rep. of Colombia	1	11.5	11.2	11.4 ± 0.2		45.0
			7	13.7	12.7	13.2 ± 0.5		
			14	14.1	13.9	14.0 ± 0.1		
	72hr 14g/m ³ 20℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	16.5	15.8	16.2 ± 0.3		38.6
			7	17.2	16.7	17.0 ± 0.3		
			14	16.0	15.9	16.0 ± 0.0		
		Rep. of Colombia	1	21.2	20.5	20.8 ± 0.3		45.0
			7	21.9	21.7	21.8 ± 0.1		
			14	22.4	21.8	22.1 ± 0.3		
	72hr 10g/m ³ 35℃ 0.1kg/l loading	Indonesia	1	26.7	26.6	26.6 ± 0.0		30.0
			7	27.0	25.8	26.4 ± 0.6		
			14	28.4	28.4	28.4 ± 0.0		
		Rep. of Colombia	1	34.8	34.7	34.8 ± 0.0		40.0
			7	33.5	31.8	32.6 ± 0.8		
			14	28.7	28.2	28.4 ± 0.3		
Sorghum	(control)	Iwate Pref.	-	<2.0(1.5)	<2.0(1.4)	<2.0	50	
		Australia	-	<2.0(1.6)	<2.0(1.6)	<2.0		
	48hr 39g/m ³ 10℃ 0.3kg/l loading	Iwate Pref.	1	28.8	28.7	28.8 ± 0.1		15.8
			7	29.8	29.7	29.8 ± 0.1		
			14	31.1	30.0	30.6 ± 0.6		
		Australia	1	29.2	28.7	29.0 ± 0.3		22.1
			7	31.5	31.1	31.3 ± 0.2		
			14	32.5	32.0	32.2 ± 0.3		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)				Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) ₂₎
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.			
Grapefruit	2hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Rep. of South Africa	-	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0	-	30	89.3
			1	9.1	9.1	9.1 ± 0.0			
			3	9.5	9.5	9.5 ± 0.0			
		Rep. of South Africa	-	<2.0(1.3)	<2.0(1.2)	<2.0	-		85.4
			1	6.5	6.4	6.4 ± 0.0			
			3	8.6	8.3	8.4 ± 0.1			
Lemon		Rep. of Chile	-	<2.0(0.6)	<2.0(0.5)	<2.0	-	30	76.5
			1	12.8	12.6	12.7 ± 0.1			
			3	14.0	14.0	14.0 ± 0.0			
		Rep. of Chile	-	<1.0	<1.0	<1.0	-		76.5
			1	11.6	11.3	11.4 ± 0.1			
			3	13.6	13.4	13.5 ± 0.1			
Orange		Australia	-	<2.0(1.5)	<2.0(1.5)	<2.0	-	30	82.3
			1	13.3	13.0	13.2 ± 0.2			
			3	14.7	14.4	14.6 ± 0.1			
		Rep. of South Africa	-	<2.0(0.7)	<2.0(0.6)	<2.0	-		90.1
			1	9.6	9.1	9.4 ± 0.3			
			3	10.0	9.8	9.9 ± 0.1			
Lime	Mexico	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-	30	82.3	
		1	12.2	12.0	12.1 ± 0.1				
		3	13.5	12.9	13.2 ± 0.3				
	Mexico	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-		75.5	
		1	12.2	11.8	12.0 ± 0.2				
		3	13.6	13.5	13.6 ± 0.0				
Squash	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Ibaraki Pref.	-	<2.0(0.8)	<2.0(0.8)	<2.0	-	200	66.6
			1	56.8	54.9	55.8 ± 0.9			
			3	46.2	44.8	45.5 ± 0.7			
		Kanagawa Pref.	-	<2.0(1.0)	<2.0(1.0)	<2.0	-		70.5
			1	35.5	34.3	34.9 ± 0.6			
			3	41.2	40.1	40.6 ± 0.6			
Asparagus		Hokkaido	-	<2.0(1.1)	<2.0(1.1)	<2.0	-	100	47.0
			1	65.6	64.7	65.2 ± 0.4			
			3	67.2	66.6	66.9 ± 0.3			
		Saga Pref.	-	<2.0(0.8)	<2.0(0.7)	<2.0	±		70.5
			1	66.4	65.7	66.0 ± 0.4			
			3	70.4	68.7	69.6 ± 0.9			
Green Onion(Welsh onion)	Chiba Pref.	-	<3.0(2.5)	<3.0(2.3)	<3.0	-	50	66.6	
		1	33.1	32.7	32.9 ± 0.2				
		3	33.0	32.7	32.8 ± 0.1				
	Chiba Pref.	-	<3.0(1.7)	<3.0(1.7)	<3.0	-		66.6	
		1	28.2	27.8	28.0 ± 0.2				
		3	28.8	27.9	28.4 ± 0.5				
Onion	Kagawa Pref.	-	<2.0(0.4)	<2.0(0.4)	<2.0	-	50	68.7	
		1	6.0	5.8	5.9 ± 0.1				
		3	5.1	5.1	5.1 ± 0.0				
	Kagawa Pref.	-	<2.0(0.4)	<2.0(0.4)	<2.0	-		88.2	
		1	6.3	6.2	6.2 ± 0.0				
		3	7.2	7.0	7.1 ± 0.1				
Broccoli	Nagano Pref.	-	<2.0(0.4)	<2.0(0.4)	<2.0	-	110	47.0	
		1	68.5	67.2	67.8 ± 0.6				
		3	72.6	70.0	71.3 ± 1.3				
	Hokkaido	-	<2.0(0.7)	<2.0(0.6)	<2.0	-		53.0	
		1	61.9	59.6	60.8 ± 1.1				
		3	57.1	55.4	56.2 ± 0.9				

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)				Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.			
Kiwifruit	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	New Zealand	-	<2.0(0.8)	<2.0(0.8)	<2.0	-	30	79.4
			1	17.5	16.8	17.2	± 0.3		
			3	18.5	18.4	18.4	± 0.1		
		New Zealand	-	<2.0(0.9)	<2.0(0.9)	<2.0	-		77.5
			1	13.8	13.4	13.6	± 0.2		
			3	16.1	15.5	15.8	± 0.3		
Celery		Nagano Pref.	-	<3.0(2.6)	<3.0(2.6)	<3.0	-	300	58.8
			1	18.3	18.3	18.3	± 0.0		
			3	18.7	18.7	18.7	± 0.0		
		Ibaraki Pref.	-	10	<10(9.9)	10	-		50.9
			1	24	23	24	± 0.5		
			3	25	24	24	± 0.5		
Okra		Kochi Pref.	-	<2.0(1.7)	<2.0(1.7)	<2.0	-	200	53.6
			1	38.3	37.9	38.1	± 0.2		
			3	41.3	40.4	40.8	± 0.4		
		Gunma Pref.	-	<2.0(0.9)	<2.0(0.9)	<2.0	-		58.8
			1	43.7	42.0	42.8	± 0.9		
			3	41.6	39.6	40.6	± 1.0		
Lettuce		Nagano Pref.	-	<2.0(<0.2)	<2.0(<0.2)	<2.0	-	100	41.2
			1	15.7	15.6	15.6	± 0.0		
			3	15.5	15.4	15.4	± 0.0		
		Gunma Pref.	-	<2.0(1.2)	<2.0(1.2)	<2.0	-		56.9
			1	21.1	21.0	21.0	± 0.1		
			3	19.9	19.6	19.8	± 0.1		
Strawberry		Tochigi Pref.	-	<2.0(0.7)	<2.0(0.7)	<2.0	-	30	41.2
			1	19.8	19.7	19.8	± 0.1		
			3	18.6	18.3	18.4	± 0.2		
		Shizuoka Pref.	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-		64.7
			1	17.8	17.7	17.8	± 0.1		
			3	18.0	17.7	17.8	± 0.2		
Bell pepper		Ibaraki Pref.	-	<2.0(1.0)	<2.0(1.0)	<2.0	-	150	64.9
			1	34.0	33.6	33.8	± 0.2		
			3	31.9	31.4	31.6	± 0.3		
		Fukushima Pref.	-	<1.0(0.4)	<1.0(<0.2)	<1.0	-		64.7
			1	42.9	42.2	42.6	± 0.3		
			3	38.9	38.6	38.8	± 0.1		
Melon		Yamagata Pref.	-	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0	-	230	74.4
			1	12.4	12.4	12.4	± 0.0		
			3	11.7	11.4	11.6	± 0.1		
		Chiba Pref.	-	<2.0(1.4)	<2.0(1.4)	<2.0	-		76.9
			1	16.5	15.9	16.2	± 0.3		
			3	15.9	15.6	15.8	± 0.2		
Chicory		Gifu Pref.	-	<2.0(1.8)	<2.0(1.7)	<2.0	-	50	43.1
			1	8.4	8.4	8.4	± 0.0		
			3	8.1	7.9	8.0	± 0.1		
		Belgium	-	2.0	<2.0(1.9)	2.0	-		43.1
			1	11.5	11.1	11.3	± 0.2		
			3	10.4	10.2	10.3	± 0.1		
Blueberry		Canada	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-	20	62.7
			1	11.5	11.3	11.4	± 0.1		
			3	12.0	11.8	11.9	± 0.1		
		Canada	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	± -		74.4
			1	9.5	9.1	9.3	± 0.2		
			3	10.0	9.9	10.0	± 0.0		

Table 2. continued

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)				Maximum Residue Limit (ppm)	Residual MB gas ratio in chamber(%) 2)
				1	2	Mean ¹⁾ ± S.D.			
Cherry	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Yamagata Pref.	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-	20	70.5
			1	6.7	6.6	6.6	± 0.1		
			3	6.7	6.6	6.6	± 0.1		
		Yamagata Pref.	-	<2.0(<0.2)	<2.0(<0.2)	<2.0	-		62.7
			1	5.8	5.7	5.8	± 0.0		
			3	5.4	5.4	5.4	± 0.0		
Garlic	2hrs. 32.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Iwate Pref.	-	<2.0(0.3)	<2.0(0.3)	<2.0	-	50	88.6
			1	21.0	20.7	20.8	± 0.2		
			3	21.2	21.0	21.1	± 0.1		
		Aomori Pref.	-	<1.0	<1.0	<1.0	-		90.8
			1	20.3	19.7	20.0	± 0.3		
			3	18.7	18.4	18.6	± 0.2		
Chestnut	4hrs. 40.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Miyazaki Pref.	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-	200	31.3
			1	74.0	73.8	73.9	± 0.1		
			3	79.7	76.1	77.9	± 1.8		
		Chiba Pref.	-	<1.0(<0.2)	<1.0(<0.2)	<1.0	-		33.4
			1	58.9	58.8	58.8	± 0.1		
			3	56.4	56.2	56.3	± 0.1		

1): Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999

2): (Residue gas concentration at the end of exposure time(mg/l) / Dosage rate (mg/l)) * 100

3): (**) means quantified inorganic bromide in control sample.

(1) MB

ガス残存率(%)と残留分析結果は Table 2. のとおりである。Br は、もともと自然界に存在(天然賦存)し、多くの植物体内にも存在することが知られている(結田、渋谷 2010)。このため、無処理区試料からも Br が検出されており、くん蒸後の Br 残留量は、天然賦存の Br と MB くん蒸由来の Br との含量値となる。

穀類では、他の作物と比べタンパク質や脂質含量の多いダイズで最高 84.2ppm、ゴマで最高 84ppm と高い残留量を示した。

また、青果物ではカボチャで 40.6 ~ 55.8ppm、アスパラガスで 65.2 ~ 69.6ppm、ブロッコリーで 56.2 ~ 71.3ppm、オクラで 38.1 ~ 42.8ppm、ピーマンで 33.8 ~ 42.6ppm とやや高い残留量が認められた。その要因としては、カボチャでは表面の凹凸、アスパラガス及びブロッコリーでは花蕾のすき間、オクラでは表面のうぶ毛などへの収着、また、ピーマンでは内部に空洞があり、果実の大きさに対して重量が軽いことから高い残留量を示したものと推測される。

クリについては、他の作物とくん蒸条件が異なることから一概に比較は出来ないものの 56.3 ~ 77.9ppm とやや高い残留量が認められた。その要因については、他の作物よりもくん蒸時間が長い(4時間)こと、及び分析部位として渋皮を含むことから、これらの要因が高い残留量に影響している可能性がある。

なお、ガス残存率(%)と残留量の関係は、穀類ではくん蒸時間が長くなるほどガス残存率がやや低くなる傾向が見られたものの、同一作物でも産地やくん蒸条件により残

留量にバラツキが見られ、くん蒸ガスの収着量と残留量に顕著な関係は確認できなかった。くん蒸剤の被くん蒸物への収着は吸着及び吸収からなり、くん蒸剤が作物内に留まるのは吸収によるものと考えられる。したがって、ガス収着量が多くても吸収量が少ない場合には、結果として残留量は少なくなる。このため、単純にガス残存率と残留量の明確な関係が確認出来なかったものと推察される。また、青果物においては、カンキツ類やキウイフルーツ、メロン等の果実でのガス残存率が 74.4 ~ 90.1% とやや高かったのに対し、アスパラガス、セルリー、レタス、チコリなどの茎葉部で 41.2 ~ 58.8%、花蕾部であるブロッコリーで 47.0 ~ 53.0% とやや低い傾向が認められた。セルリー、レタス、チコリで残留量が少なかったのは、タンパク質含量が少ないことが影響している可能性がある。しかしながら、穀類と同様にガス残存率と残留量に顕著な関係は認められなかった。

(2) HCN

ガス残存率(%)と残留分析結果は Table 3. のとおりである。今回残留分析を行った 19 作物では、約半数の作物で残留量が定量限界未満(<0.1ppm)となった。

HCN が定量限界以上検出された作物では、レモンで 0.2 ~ 0.4ppm、アボカドで <0.1 ~ 0.2ppm、オレンジで <0.1 ~ 0.2ppm、ライムで 0.2 ~ 0.5ppm、ピーマンで 0.1 ~ 0.2ppm、マンゴーで <0.1 ~ 0.4ppm、チコリで 0.2 ~ 1.4ppm、ブルーベリーで 0.1 ~ 0.5ppm、ニンジンで 0.8ppm、グレンシで 0.8ppm 検出された。

Table 3. Hydrogen Cyanide residues in several fruits and vegetables.

Commodity	Fumigation condition	Origin of commodity	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)			Maximum Residue Limit (ppm)
				1	2	Mean ¹⁾	
Banana	0.5hr, 1.8g/m ³ , 15℃ , ≤ 0.1kg/l loading	Ecuador	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Ecuador	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Pineapple		Philippines	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Philippines	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Grapefruit		United States	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	50
		United States	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Squash		Hokkaido	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Hokkaido	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Lemon		Saga Pref.	control 1	<0.1 0.2	<0.1 0.2	<0.1 0.2	50
		Oita Pref.	control 1	<0.1 0.4	<0.1 0.3	<0.1 0.4	
Avocado		Mexico	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Mexico	control 1	<0.1 0.2	<0.1 0.1	<0.1 0.2	
Green Onion (Welsh onion)		Chiba Pref.	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Chiba Pref.	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Onion		Hokkaido	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Hokkaido	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Kiwifruit		Ehime pref.	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5
		Wakayama Pref.	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	
Orange		Australia	control 1	<0.1 0.1	<0.1 <0.1	<0.1 0.1	50
		United States	control 1	<0.1 0.3	<0.1 0.2	<0.1 0.2	
Lime		Mexico	control 1	<0.1 0.2	<0.1 0.2	<0.1 0.2	5
		Mexico	control 1	<0.5 <0.5	<0.5 <0.5	<0.5 <0.5	
Bell pepper		Kagoshima Pref.	control 1	<0.1 0.2	<0.1 0.2	<0.1 0.2	5
		Ibaraki Pref.	control 1	<0.1 0.1	<0.1 0.1	<0.1 0.1	
Coconut	Philippines	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5	
	Philippines	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1		
Mango	Brazil	control 1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	<0.1 <0.1	5	
	Thailand	control 1	<0.1 0.4	<0.1 0.3	<0.1 0.4		
Chicory	Gifu Pref.	control 1	<0.1 1.5	<0.1 1.4	<0.1 1.4	5	
	Berugium	control 1	<0.1 0.2	<0.1 0.2	<0.1 0.2		
Blueberry	Australia	control 1	<0.1 0.5	<0.1 0.5	<0.1 0.5	5	
	Chili	control 1	<0.1 0.1	<0.1 0.1	<0.1 0.1		
Carrot	Hokkaido	control 1	<0.1 0.9	<0.1 0.7	<0.1 0.8	5	
	Chiba Pref.	control 1	<0.1 0.9	<0.1 0.8	<0.1 0.8		
Carambola	Mexico	control 1	<0.1 0.9	<0.1 0.8	<0.1 0.8	5	

1): Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999

Table 4. Phosphine residues in several commodities.

Commodity	Origin of commodity	Fumigation condition	Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)						Maximum Residue Limit (ppm)	Residual PH ₃ gas ratio in chamber(%) ⁽²⁾
				1	2	3	4	Mean ⁽¹⁾ ±	S.D.		
Rapeseed	Canada	9days, 3g/m ³ , 5°C, 0.1kg/l loading	-	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	52.3
			1	0.008	0.007	0.006	0.006	0.007 ±	0.001		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	-		<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-			
	Canada		1	0.007	0.007	0.007	0.005	0.006 ±	0.001		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
Sorghum	Iwate Pref.		-	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	69.0
			1	0.010	0.007	0.006	0.006	0.007 ±	0.002		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	-		<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-			
	Australia		1	0.092	0.070	0.070	0.065	0.074 ±	0.010		
			7	0.018	0.017	0.013	0.012	0.015 ±	0.003		

1): Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999

2): (Residue gas concentration at the end of exposure time(mg/l) / Dosage rate (mg/l)) * 100

Table 5. Phosphine residual rate in several commodities on different fumigation conditions of 5°C and 35°C.

Commodity	Origin of commodity	Fumigation condition		Days after treatment for analysis	Test result (mg/kg)							Residual PH ₃ gas ratio in chamber(%) ²⁾
		Test period, Dose and Loading	Temp. (℃)		1	2	3	4	Mean ¹⁾	±	S.D.	
Soybean	Chiba Pref.	9 days 3g/m ³ 0.1kg/l loading	5	1	0.111	0.110	-	-	0.110	±	0.001	101.7
			7	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-			
			35	1	0.056	0.051	-	-	0.054	±	0.003	59.7
7	<0.005		<0.005	-	-	<0.005	-					
Rice(Brown)	Chiba Pref.		5	1	0.061	0.058	-	-	0.060	±	0.002	101.3
			7	0.012	0.011	-	-	0.012	±	0.001		
			35	1	0.066	0.065	-	-	0.066	±	0.001	73.3
7	0.016		0.014	-	-	0.015	±	0.001				
Cotton Seed	Australia		5	1	0.059	0.056	-	-	0.058	±	0.002	43.0
			7	0.007	0.006	-	-	0.006	±	0.001		
			35	1	0.005	<0.005	-	-	0.005	-		25.7
7	0.006		0.006	-	-	0.006	±	0.000				
Peanut	Chiba Pref.	5	1	(0.506) ³⁾	0.316	0.290	0.231	0.279	±	0.036	56.0	
		7	0.059	0.055	0.036	0.035	0.046	±	0.010			
		35	1	0.031	0.030	0.024	0.017	0.026	±	0.005	34.0	
7	0.021	0.015	0.014	0.011	0.015	±	0.003					
Sorghum	Australia	5	1	0.040	0.037	-	-	0.038	±	0.002	82.3	
		7	0.006	0.006	-	-	0.006	±	0.000			
		35	1	0.012	0.011	-	-	0.012	±	0.001	29.7	
7	0.010	0.009	-	-	0.010	±	0.001					
Buckwheat	Nagano Pref.	5	1	0.010	0.009	-	-	0.010	±	0.001	46.0	
		7	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-				
		35	1	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		-	
7	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-						
Almond	United States	5	1	0.181	0.171	-	-	0.176	±	0.005	85.3	
		7	0.064	0.058	-	-	0.061	±	0.003			
		35	1	0.149	0.143	-	-	0.146	±	0.003	63.3	
7	0.029	0.026	-	-	0.028	±	0.002					
Azuki bean	Hokkaido	5	1	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		104.3	
		7	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-				
		35	1	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		69.0	
7	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-						

1): Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999

2): (Residue gas concentration at the end of exposure time(mg/l) / Dosage rate (mg/l)) * 100

3): Reference value due to beyond calibrated range

(3) PH₃

PH₃ について、ナタネ及びモロコシの残留量は Table 4. のとおりである。ナタネとモロコシでは、モロコシでの残留が比較的高い傾向がみられた。また、くん蒸温度の違いによる残留量の比較試験結果は Table 5. のとおりである。薬量、処理日数を同じとし、温度を 5℃ と 35℃ の条件でくん蒸した結果、ダイズ、綿実、ラッカセイ、モロコシは 5℃ の方が残留量が多くなる傾向が見られたが、コメ、ソバ、アーモンド、アズキでは温度による残留量に差異は見られなかった。

また、各種作物間での 5℃ 及び 35℃ での残留量の比較において、ダイズ、ラッカセイ、アーモンドなどで高い残留傾向が見られた。これらの作物は、タンパク質や脂質の含量が高く、これらの成分が PH₃ の残留に影響している可能性が示唆された。

なお、ラッカセイでは、繰り返し分析における分析値の標準偏差が他の作物に比べ大きくなった。これは、ヘッドスペースガスクロマトグラフ法では、試料の磨砕による分析対象成分の揮散、損失を避ける目的から、分析試料を磨砕せずに分析していること、また、使用するバイアル瓶の大きさの制約から分析試料を 10g としていること（通常は 20g 前後）、さらに、ラッカセイが他の作物に比べ粒が大きいことにより分析に用いる粒数が少なかったこと等が原因と推測される。

なお、ガス残存率（%）と残留量の関係について、5℃ と 35℃ での残留性比較試験における同一作物では、35℃ に比べ 5℃ におけるガス残存量が高い（すなわちガス収着が低い）傾向が見られたが、逆に残留量は 5℃ の方が高く、単純にガスを多く吸着・吸収している場合に残留量が多いとの傾向は認められなかった。また、作物間で比較すると、ダイズ、ラッカセイ、アーモンドで残留量が多い傾向が見られたが、くん蒸ガスの残存率と残留量に顕著な関係は認められなかった。

摘 要

植物検疫場面で使用されるくん蒸剤の残留実態を調査す

るため、各種農産物（穀類、青果物など 43 作物）を臭化メチル（CH₃Br）、青酸（HCN）、リン化水素（PH₃）によりくん蒸し、農産物の残留分析を行った。臭化メチルでは、トウモロコシ、ダイズ、ゴマ、カボチャ、アスパラガス、ブロッコリー、オクラ、ピーマン、クリで比較的高い無機臭素（残留基準値の規制対象）の残留が認められたが、いずれの農産物でも残留農業基準値以下であった。また、青酸では、約半数の作物で定量限界未満であり、検出された作物でも残留農業基準値以下であった。リン化水素では、ナタネに比べモロコシでの残留が比較的高くなったが、両作物とも残留農業基準値以下であった。

また、リン化水素くん蒸におけるくん蒸温度による残留性への影響を調査するため、8 作物について 5℃ 及び 35℃ でくん蒸し、残留量の比較を行った。コメ、ソバ、アーモンド、アズキはくん蒸温度による残留量への影響は見られなかったが、ダイズ、綿実、ラッカセイ、モロコシは 5℃ での残留量が多くなる傾向が見られたことから、リン化水素はくん蒸温度が低いほど残留量が多くなるものと考えられる。

引用文献

- FAMIC (2012) GLP 適合施設一覧 独立行政法人農林水産消費安全技術センター (FAMIC) <http://www.acis.famic.go.jp/glp/index.htm>
- 農林水産省 (1971) 輸入穀類等検疫要綱 (昭和 46 年 45 農政第 2628 号農政局長通達)
- 農林水産省 (1999) 農薬の毒性及び残留性に関する試験の適正実施について (平成 11 年 11 農産第 6283 号農産園芸局長通知)
- 農林水産省 (2000) 農薬の登録申請に係る試験成績について (平成 12 年 11 月 24 日付け 12 農産第 8147 号農産園芸局長通知)
- 結田康一・渋谷政夫 (2010) ハロゲン元素（臭素、よう素）及び塩素の土壤植物系における天然賦存量の研究、原子力平和利用研究成果報告書第 20 巻：125-127.