

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(第2報)

横山武彦*・西崎博則・林 浩司・三角 隆*・内藤浩光・浅野和也*・小畠恒夫

横浜植物防疫所調査研究部

Research on the Actual Situation of Fumigant Residues in Various Agricultural Commodities after Fumigation by Methyl Bromide, Hydrogen Cyanide and Phosphine II. Takehiko Yokoyama*, Hironori Nishizaki, Hiroshi Hayashi, Takashi Misumi*, Hiromitsu Naito, Kazuya Asano*, Tsuneo Kobatake. (Research Division, Yokohama Plant Protection Station 1-16-10, Shin-Yamashita, Naka-ku, Yokohama, 231-0801 Japan. *Yokohama Plant Protection Station.) Res. Bull. Pl. Prot. Japan. 49 (supplement): 1-15 (2013).

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, is relatively high in Soybean Succulent, Coriander, Twisted Cluster Bean, Brussels Sprout and Baby Corn, although those residue levels were below MRLs (Maximum Residue Limits). HCN residues were below LOQ (Level of Quantification) in Shallot and Durian, and residue levels were lower than MRL even if quantified in other commodities except for Perilla. In both of two studies of Perilla, high cyanide residues were detected from control samples, and it was presumed that detected cyanide were originated from indigenous to plant tissues of Perilla. Although PH_3 residues were relatively higher in Cacao, Coffee and Quinoa at 1 day after fumigation, those levels decreased rapidly to below LOQ or very low levels at 7 days after fumigation in those commodities.

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。このような状況の中、植物防疫所では、検疫措置として広範に使用されるくん蒸剤について、くん蒸後の残留実態調査を実施しており、昨年度までに、穀類・豆類9作物、青果物28作物について残留実態調査を実施しているところである(横山ら:2012)。

今回、さらに穀類・豆類14作物、青果物29作物について残留実態調査を実施したので、その結果について報告する。

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(シアン化水素、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(化学式: PH_3 、高千穂化学工業㈱製、純度9.96%又は9.82%、 N_2 バランスを使用、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.に示した。

(1) MB

アカフサスグリ(*Ribes rubrum*、カナダ産)、アーティチョーク(*Cynara scolymus*、福岡県産)、エシャロット(*Allium ascalonicum*、アメリカ産、タイ産)、エダマメ(*Glycine max*、群馬県産、秋田県産)、オオバコエンドロ(*Eryngium foetidum*、ラオス産)、カカオ(*Theobroma cacao*、ガーナ産)、カブ(*Brassica rapa* var. *rapa*、青森県産)、カリフラワー(*Brassica oleracea* var. *botrytis*、長野県産、北海道産)、キャベツ(*Brassica oleracea* var. *capitata*、岩手県産、北海道産)、グリーンペッパー(*Piper nigrum*、タイ産)、コブミカン(*Citrus hystrix*、タイ産)、

*現在、横浜植物防疫所

E-mail:yokohama_shodoku@pps.maff.go.jp

コムギ (*Triticum aestivum*、千葉県産、アメリカ産)、コリアンダー (*Coriandrum sativum*、福岡県産、静岡県産)、ゴレンシ (*Averrhoa carambola*、沖縄県産)、サヤエンドウ (*Pisum sativum*、岩手県産、秋田県産)、チンゲンサイ (*Brassica rapa* var. *chinensis*、静岡県産、茨城県産)、トレビス (*Cichorium intibus*、アメリカ産)、ネギ (*Allium fistulosum*、北海道産)、ネジレフササメノキ (*Parkia speciosa*、タイ産)、フローレンスフェネル (*Foeniculum vulgare*、静岡県産、福岡県産)、未成熟トウモロコシ (*Zea mays*、群馬県産、千葉県産)、メキャベツ (*Brassica oleracea* var. *gemmifera*、静岡県産、アメリカ産)、メボウキ (バジル、*Ocimum basilicum*、千葉県産、沖縄県産)、ヤングコーン (*Zea mays*、福岡県産、愛知県産)、ラズベリー (*Rubus idaeobatus*、アメリカ産、新潟県産)、レモングラス (*Cymbopogon citratus*、タイ産、沖縄県産) の 26 品目を供試した。

(2) HCN

エシヤロット (*Allium ascalonicum*、タイ産、アメリカ産)、グアバ (*Psidium guajava*、沖縄県産、鹿児島県産)、ゴレンシ (*Averrhoa carambola*、メキシコ産、沖縄県産)、シシトウ (*Capsicum annuum* var. 'grossum'、高

知県産、千葉県産)、シソ (*Perilla frutescens* var. *crispa*、愛知県産)、ドリアン (*Durio zibethinus*、タイ産)、トウガラシ (*Capsicum annuum*、熊本県産、京都府産)、トレビス (*Cichorium intibus*、アメリカ産、岡山県産)、ネギ (*Allium fistulosum*、福岡県産) の 9 品目を供試した。

(3) PH₃

アワ (*Setaria italica*、岩手県産、長崎県産、山形県産)、オオムギ (*Hordeum vulgare*、茨城県産、石川県産)、カカオ (*Theobroma cacao*、ガーナ産)、キノア (*Chenopodium quinoa*、ペルー産、ボリビア産)、コーヒー (*Coffea arabica*、ブラジル産、メキシコ産)、コムギ (*Triticum aestivum*、長野県産、千葉県産)、コメ (*Oryza sativa*、山形県産、宮城県産)、ソバ (*Fagopyrum esculentum*、福島県産、岩手県産)、ダイズ (*Glycine max*、北海道産)、トウモロコシ (*Zea mays*、アメリカ産、長野県産)、ナタネ (*Brassica napus*、カナダ産、ブルガリア産)、ハトムギ (*Coix lacryma-jobi* var. *ma-yuen*、島根県産、宮城県産)、ヒヨコマメ (*Cicer arietinum*、カナダ産、アメリカ産)、もろこし (*Sorghum bicolor*、岩手県産、オーストラリア産、北海道産) の 14 品目を供試した。

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	
Cereal Grains and Beans				
Adlay			○	Grain with or without hull
Barley			○	Threshed grain with hull
Buck Wheat			○	Threshed grain with hull
Cacao	○		○	Bean
Chickpea			○	Dry seed
Coffee			○	Bean
Foxtail Millet			○	Threshed grain with hull
Maize			○	Dry grain without husk and cob
Rapeseed			○	Dry seed
Rice			○	Brown rice
Wheat	○		○	Threshed grain without hull
Quinoa			○	Threshed grain with hull
Sorghum			○	Dry seed
Soybean			○	Dry seed
Fruits and Vegetables				
Artichoke	○			Top after removal of stalks and obviously decomposed or withered leaves
Baby Corn	○			Immature ear after removal of skin
Basil	○			Leaves and stems
Brussels Sprout	○			Leaf sprout
Cabbage	○			Top after removal of stalks and obviously decomposed or withered leaves
Cauliflower	○			Flower head and stem
Chile Pepper		○		Whole fruit
Coriander	○			Leaves
Culantro	○			Leaves and stems
Durian		○		Whole fruit without peel
Florence Fennel	○			Enlarged bulbous leaf base and leaves
Green Pepper	○			Fruits after removal of stems
Guava		○		Whole Fruit after removal of stem end
Kaffir Lime	○			Leaf
Lemongrass	○			Leaves and stems

Table 1. continued

Commodity	Fumigant used for each test			Portion to be analyzed
	MB	HCN	PH ₃	
Non-bell Pepper, Sweet		○		Whole fruit after removal of stem end
Pak Choi	○			Leaves and stems
Pea (Edible Podded)	○			Peas with pod
Perilla		○		Leaves and stems
Raspberry	○			Whole fruit
Redcurrant	○			Berries after removal of stalks
Red-leaved chicory	○	○		Leaves and stems
Shallot	○	○		Bulb and leaf without root
Soybean, Succulent (Edamame)	○			Succulent beans with pod
Starfruit	○	○		Whole fruit
Sweet Corn	○			Kernels without cob
Turnip	○			Root and top (Analyzed root and top separately)
Twisted Cluster Bean	○			Succulent beans with and without pods
Welsh onion	○	○		Leaves and stems

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、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った後、試験に供試した。くん蒸は、12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、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採取し投薬した。くん蒸中のガス濃度は、MBは少なくともくん蒸開始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）又は、FID検出器付きガスクロマトグラフ（㈱島津製作所製GC-2014）により測定した。また、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検知管法（㈱ガステック製高濃度リン化水素検知管）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（㈱佐藤計量器製作所製 ミニシグマα）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。くん蒸終了後は、ガス排気装置を使用し1時間以上排気した後、ガスリークチェッカー（㈱理研計器製理研式ガスリークチェッカー）及び検知管法（光明理化学工業㈱製 低濃度リン化水素ガス検知管）によりガスが十分排気されたことを確認した。

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

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

コムギ・カカオ：温度20℃又は35℃、収容比0.1kg/l又は0.3kg/l、くん蒸時間24時間、48時間又は72時間、薬量10g/m³～49g/m³

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℃、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10.5～20.0℃、収容比0.12kg/l以下、くん蒸時間30分、薬量1.8g/m³

(2) 残留分析

① MB

分析対象成分を無機臭素（以下「Br₂」）とし、磨砕均質化した試料に5%水酸化カリウム・エタノール溶液を加え、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を100mlに定容した。この定容液から、一定量を分取し、10%スルファミン酸溶液及び3-ペンタノンを加えて混和した。さらに、0.1mol/l過マンガン酸カリウム溶液及び2mol/l硫酸を加えて静置後、2%過酸化水素水及びヘキサンを加えかく拌・静置後、ヘキサン層をろ過し誘導体化した。このろ過液を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：1.0～40ppm）した。

② HCN

分析対象成分をHCNとし、磨砕均質化した試料に10又は20%酒石酸及び消泡剤を加え蒸留した後、通気・アルカリ捕集し、全量又は定容液を分取して中和後、リン酸

塩緩衝液、クロラミン T 溶液及びピリジン・ピラゾロン溶液を加えて発色させ、分光光度計（株島津製作所製 UVmini-1240 又は日本分光株製 V-550）で定量（定量限界：0.1～1.0ppm）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 5990 II）で定量（定量限界：0.005ppm）した。

なお、本試験は、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、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（農林水産省：1999）に基づく適合確認を受けた機関で実施した。

結果及び考察

各剤、各作物での残留分析の結果を Table 2.～Table 4. 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.			
Wheat	24hr 49g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	Control	1.2	1.2	1.2	-	50	62.7
			1	32.2	31.4	31.8 ± 0.4			
			7	35.4	33.3	34.4 ± 1.1			
		United States	Control	<2.0 (1.8) ³⁾	<2.0(1.7)	<2.0	-		51.4
			1	20.9	20.9	20.9 ± 0.0			
			7	22.5	22.3	22.4 ± 0.1			
	24hr 29g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	Control	1.2	1.2	1.2	-	50	59.7
			1	22.9	22.2	22.6 ± 0.3			
			7	21.8	21.6	21.7 ± 0.1			
		United States	Control	<2.0 (1.8)	<2.0(1.7)	<2.0	-		43.4
			1	40.2	38.4	39.3 ± 0.9			
			7	43.7	42.5	43.1 ± 0.6			
	48hr 29g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	Control	1.2	1.2	1.2	-	50	42.4
			1	26.3	25.4	25.8 ± 0.5			
			7	30.2	29.3	29.8 ± 0.4			
		United States	Control	<2.0 (1.8)	<2.0(1.7)	<2.0	-		18.6
			1	20.3	20.1	20.2 ± 0.1			
			7	21.0	18.9	20.0 ± 1.1			
	48hr 18g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	Control	1.2	1.2	1.2	-	50	0.6
			1	26.9	26.4	26.6 ± 0.3			
			7	28.0	27.2	27.6 ± 0.4			
		United States	Control	<2.0 (1.8)	<2.0(1.7)	<2.0	-		11.7
			1	36.7	36.3	36.5 ± 0.2			
			7	35.5	34.7	35.1 ± 0.4			
	72hr 28g/m ³ 20℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	Control	1.2	1.2	1.2	-	50	28.6
			1	26.7	26.5	26.6 ± 0.1			
			7	28.3	27.0	27.6 ± 0.7			
		United States	Control	<2.0 (1.8)	<2.0(1.7)	<2.0	-		32.1
			1	24.1	23.6	23.8 ± 0.3			
			7	25.5	24.6	25.0 ± 0.4			
	72hr 16g/m ³ 35℃ 0.3kg/l loading	Chiba Pref.	Control	1.2	1.2	1.2	-	50	38.8
			1	29.8	27.7	28.8 ± 1.1			
			7	33.0	32.4	32.7 ± 0.3			
		United States	Control	<2.0 (1.8)	<2.0(1.7)	<2.0	-		26.3
			1	33.6	32.4	33.0 ± 0.6			
			7	35.8	35.4	35.6 ± 0.2			
			14	34.9	33.3	34.1 ± 0.8			

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	24hr 28g/m ³ 20°C 0.1kg/l loading	Rep. of Ghana (A)	Control	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0	-	51.4		
			1	15.1	14.6	14.8 ± 0.3				
			7	14.8	14.6	14.7 ± 0.1				
		Rep. of Ghana (B)	14	17.4	16.3	16.8 ± 0.5	51.4			
			Control	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0			-	
			1	25.0	24.7	24.8 ± 0.2				
		Rep. of Ghana (B)	7	30.1	30.0	30.0 ± 0.1			61.8	
			14	33.1	32.9	33.0 ± 0.1				
			Control	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0				-
		Rep. of Ghana (A)	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				
	Rep. of Ghana (B)	Control	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0	-		61.8		
		1	35.3	34.8	35.0 ± 0.3					
		7	45.1	43.3	44.2 ± 0.9					
	Rep. of Ghana (B)	14	44.9	41.8	43.4 ± 1.6	17.6				
		Control	<2.0(0.2)	<2.0(0.2)	<2.0		-			
		1	17.7	17.4	17.6 ± 0.2					
	Rep. of Ghana (C)	7	22.3	20.4	21.4 ± 1.0		17.6			
		14	23.2	21.8	22.5 ± 0.7					
		Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.2)	<2.0				-	
	Rep. of Ghana (D)	1	20.8	20.5	20.6 ± 0.2				35.3	
		7	21.2	19.6	20.4 ± 0.8					
		14	24.5	23.5	24.0 ± 0.5					
	Rep. of Ghana (E)	Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.2)	<2.0			-		41.2
		1	21.5	21.2	21.4 ± 0.2					
		7	19.6	18.3	19.0 ± 0.7					
	Rep. of Ghana (E)	14	22.4	21.8	22.1 ± 0.3	50.0				
		Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.1)	<2.0			-		
		1	14.4	13.2	13.8 ± 0.6					
	Rep. of Ghana (F)	7	15.9	15.5	15.7 ± 0.2		45.0			
		14	15.7	15.3	15.5 ± 0.2					
		Control	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0			-		
	Rep. of Ghana (A)	1	18.8	18.1	18.4 ± 0.3			36.4		
		7	22.7	22.1	22.4 ± 0.3					
		14	26.9	25.0	26.0 ± 0.9					
	Rep. of Ghana (B)	Control	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0				-	36.4
		1	23.3	22.3	22.8 ± 0.5					
		7	26.0	25.8	25.9 ± 0.1					
	Rep. of Ghana (B)	14	29.4	28.8	29.1 ± 0.3	5.5				
		Control	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0				-	
		1	24.5	24.4	24.4 ± 0.1					
	Rep. of Ghana (A)	7	27.4	27.2	27.3 ± 0.1		7.3			
		14	30.7	29.0	29.8 ± 0.8					
		Control	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0				-	
	Rep. of Ghana (B)	1	37.7	34.7	36.2 ± 1.5			7.3		
		7	43.2	42.5	42.8 ± 0.4					
		14	43.0	39.9	41.4 ± 1.6					
	Rep. of Ghana (C)	Control	<2.0(0.2)	<2.0(0.2)	<2.0				-	7.3
		1	10.8	9.7	10.2 ± 0.6					
		7	11.2	10.8	11.0 ± 0.2					
	Rep. of Ghana (D)	14	10.2	10.2	10.2 ± 0.0	7.3				
		Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.2)	<2.0				-	
		1	17.3	16.9	17.1 ± 0.2					
	Rep. of Ghana (D)	7	17.3	16.9	17.1 ± 0.2		7.3			
		14	15.5	15.1	15.3 ± 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.			
Cacao	48hr 11g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Rep. of Ghana (E)	Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.2)	<2.0	-	14.5	
			1	12.7	11.8	12.2 ± 0.4			
			7	15.4	14.4	14.9 ± 0.5			
			14	13.8	13.6	13.7 ± 0.1			
	72hr 18g/m ³ 20°C 0.1kg/l loading	Rep. of Ghana (A)	Control	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0	-	40.0	
			1	21.7	21.3	21.5 ± 0.2			
			7	25.1	23.7	24.4 ± 0.7			
			14	26.0	25.4	25.7 ± 0.3			
	72hr 10g/m ³ 35°C 0.1kg/l loading	Rep. of Ghana (B)	Control	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0	-	40.0	
			1	31.3	29.5	30.4 ± 0.9			
			7	37.3	36.4	36.8 ± 0.4			
			14	36.9	33.9	35.4 ± 1.5			
	72hr 10g/m ³ 35°C 0.1kg/l loading	Rep. of Ghana (A)	Control	<2.0(0.6)	<2.0(0.6)	<2.0	-	21.0	
			1	26.6	26.3	26.4 ± 0.2			
			7	28.1	27.3	27.7 ± 0.4			
			14	30.0	27.5	28.8 ± 1.3			
	72hr 10g/m ³ 35°C 0.1kg/l loading	Rep. of Ghana (B)	Control	<2.0(0.5)	<2.0(0.5)	<2.0	-	32.0	
			1	43.3	42.9	43.1 ± 0.2			
			7	42.7	39.6	41.2 ± 1.6			
			14	45.6	42.2	43.9 ± 1.7			
	72hr 10g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Rep. of Ghana (C)	Control	<2.0(0.2)	<2.0(0.2)	<2.0	-	4.0	
			1	17.1	15.9	16.5 ± 0.6			
			7	18.6	17.0	17.8 ± 0.8			
			14	15.5	15.4	15.4 ± 0.0			
72hr 10g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Rep. of Ghana (D)	Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.2)	<2.0	-	3.0		
		1	15.3	14.5	14.9 ± 0.4				
		7	19.4	17.5	18.4 ± 0.9				
		14	17.2	16.5	16.8 ± 0.3				
72hr 10g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Rep. of Ghana (E)	Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.2)	<2.0	-	8.0		
		1	12.0	11.8	11.9 ± 0.1				
		7	11.9	11.2	11.6 ± 0.4				
		14	13.6	13.5	13.6 ± 0.0				
72hr 10g/m ³ 35°C 0.3kg/l loading	Rep. of Ghana (F)	Control	<2.0 (0.2)	<2.0 (0.1)	<2.0	-	11.0		
		1	14.6	13.7	14.2 ± 0.5				
		7	16.9	15.7	16.3 ± 0.6				
		14	15.7	15.1	15.4 ± 0.3				
Cabbage		Iwate Pref.	Control	<3.0(0.7)	<3.0(0.7)	<3.0	-	43.3	
			1	23.4	22.3	22.8 ± 0.5			
			3	22.6	22.1	22.4 ± 0.3			
		Hokkaido	Control	<3.0(0.6)	<3.0(0.6)	<3.0	-	41.2	
			1	27.3	26.7	27.0 ± 0.3			
			3	24.4	23.8	24.1 ± 0.3			
Pea (Edible Podded)	3hrs. 48.5g/m ³ 25°C 0.1kg/l loading	Iwate Pref.	Control	<8.0 (1.1)	<8.0 (1.0)	<8.0	-	45.4	
			1	33.1	31.4	32.2 ± 0.9			
			3	34.6	33.4	34.0 ± 0.6			
		Akita Pref.	Control	<8.0(4.1)	<8.0(4.0)	<8.0	-	47.4	
			1	33.6	33.2	33.4 ± 0.2			
			3	36.3	35.9	36.1 ± 0.2			
Sweet Corn		Gunnma Pref.	Control	<3.0(0.2)	<3.0(0.2)	<3.0	-	49.5	
			1	57.0	54.2	55.6 ± 1.4			
			3	60.0	58.4	59.2 ± 0.8			
		Chiba Pref.	Control	<3.0(1.1)	<3.0(1.1)	<3.0	-	47.4	
			1	55.8	55.5	55.6 ± 0.1			
			3	49.3	49.3	49.3 ± 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.			
Baby Corn	3hrs. 48.5g/m ³ 25°C 0.1kg/l loading	Fukuoka Pref.	Control	<3.0(0.3)	<3.0(0.3)	<3.0	-	500	63.9
			1	53.1	51.9	52.5 ± 0.6			
			3	54.2	53.3	53.8 ± 0.5			
		Aichi Pref.	Control	<3.0(0.5)	<3.0(0.5)	<3.0	-		61.9
			1	49.4	46.3	47.8 ± 1.6			
			3	50.5	50.2	50.4 ± 0.1			
Shallot		United States	Control	<8.0(1.0)	<8.0(1.0)	<8.0	-	500	61.9
			1	11.5	10.9	11.2 ± 0.3			
			3	9.8	9.7	9.8 ± 0.1			
		Thailand	Control	<8.0(4.7)	<8.0(4.6)	<8.0	-		72.2
			1	31.9	30.9	31.4 ± 0.5			
			3	31.8	31.7	31.8 ± 0.1			
Soybean, Succulent (Edamame)	Gunnma Pref.	Control	<3.0(<0.1)	<3.0(<0.1)	<3.0	-	110	39.2	
		1	56.3	56.1	56.2 ± 0.1				
		3	61.3	58.4	59.8 ± 1.5				
	Akita Pref.	Control	<3.0(0.2)	<3.0(0.2)	<3.0	±		39.2	
		1	65.6	65.0	65.3 ± 0.3				
		3	66.6	66.1	66.4 ± 0.3				
Raspberry	United States	Control	<3.0(1.1)	<3.0(1.1)	<3.0	-	20	47.4	
		1	13.2	13.0	13.1 ± 0.1				
		3	13.9	13.3	13.6 ± 0.3				
	Niigata Pref. (A)	Control	<3.0(0.2)	<3.0(0.2)	<3.0	-		43.3	
		1	15.7	14.8	15.2 ± 0.4				
		3	15.4	15.1	15.2 ± 0.2				
Cauliflower	Niigata Pref. (B)	Control	<3.0(0.3)	<3.0(0.3)	<3.0	-	100	57.7	
		1	14.2	14.1	14.2 ± 0.0				
		3	14.6	13.8	14.2 ± 0.4				
	Nagano Pref.	Control	<3.0(0.4)	<3.0(0.4)	<3.0	-		41.2	
		1	49.0	47.5	48.2 ± 0.8				
		3	41.5	41.3	41.4 ± 0.1				
Brussels Sprouts	Hokkaido	Control	<3.0(0.8)	<3.0(0.8)	<3.0	-	100	39.2	
		1	30.0	28.7	29.4 ± 0.6				
		3	33.7	33.7	33.7 ± 0.0				
	Shizuoka Pref. (A)	Control	<3.0(0.7)	<3.0(0.7)	<3.0	-		45.4	
		1	82.5	82.2	82.4 ± 0.1				
		3	87.6	79.1	83.4 ± 4.3				
Pak Choi	Shizuoka Pref. (B)	Control	<3.0(<0.1)	<3.0(<0.1)	<3.0	-	50	47.4	
		1	73.8	71.5	72.6 ± 1.1				
		3	76.8	75.4	76.1 ± 0.7				
	United States (A)	Control	<3.0(1.4)	<3.0(1.4)	<3.0	-		55.7	
		1	69.4	67.9	68.6 ± 0.8				
		3	70.4	68.4	69.4 ± 1.0				
Artichoke	United States (B)	Control	<3.0(1.4)	<3.0(1.4)	<3.0	-	50	59.8	
		1	70.4	67.7	69.0 ± 1.4				
		3	71.5	70.3	70.9 ± 0.6				
	Shizuoka Pref.	Control	<3.0(1.2)	<3.0(1.2)	<3.0	-		47.4	
		1	20.3	19.4	19.8 ± 0.5				
		3	20.5	20.0	20.2 ± 0.3				
Artichoke	Ibaraki Pref.	Control	<3.0(1.1)	<3.0(1.1)	<3.0	-	50	47.4	
		1	21.4	20.7	21.0 ± 0.3				
		3	23.2	23.0	23.1 ± 0.1				
	Fukuoka Pref. (A)	Control	<3.0(1.0)	<3.0(1.0)	<3.0	-		72.2	
		1	22.8	22.5	22.6 ± 0.2				
		3	24.2	23.4	23.8 ± 0.4				
Fukuoka Pref. (B)	Control	<3.0(1.2)	<3.0(1.2)	<3.0	-	72.2			
	1	24.5	24.0	24.2 ± 0.3					
	3	26.3	26.0	26.2 ± 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.				
Coriander	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Fukuoka Pref.	Control	<3.0(0.4)	<3.0(0.3)	<3.0	-	500	51.5	
			1	81.2	79.2	80.2 ± 1.0				
			3	91.1	87.1	89.1 ± 2.0				
		Shizuoka Pref.	Control	<3.0(1.1)	<3.0(1.1)	<3.0	-		43.3	
			1	94.8	94.1	94.4 ± 0.4				
			3	93.1	91.2	92.2 ± 0.9				
Starfruit		Okinawa Pref. (A)	Control	<2.0(0.2)	<2.0(0.2)	<2.0	-	60	72.2	
			1	10.2	10.0	10.1 ± 0.1				
			3	12.7	12.5	12.6 ± 0.1				
		Okinawa Pref. (B)	Control	<2.0(0.2)	<2.0(0.2)	<2.0	-		59.8	
			1	16.0	15.7	15.8 ± 0.2				
			3	16.7	16.1	16.4 ± 0.3				
Lemongrass		Thailand	Control	<8.0(4.3)	<8.0(4.3)	<8.0	-	500	61.9	
			1	26.5	26.2	26.4 ± 0.2				
			3	28.2	27.5	27.8 ± 0.3				
		Okinawa Pref.	Control	<8.0(4.2)	<8.0(4.1)	<8.0	-		51.5	
			1	23.2	22.6	22.9 ± 0.3				
			3	23.6	22.8	23.2 ± 0.4				
Florence Fennel	Shizuoka Pref.	Control	<5.0(3.4)	<5.0(3.4)	<5.0	-	500	57.7		
		1	39.7	36.4	38.0 ± 1.7					
		3	36.5	35.8	36.2 ± 0.4					
	Fukuoka Pref.	Control	<5.0(2.5)	<5.0(2.4)	<5.0	-		43.3		
		1	31.2	30.1	30.6 ± 0.5					
		3	39.4	37.8	38.6 ± 0.8					
Twisted Cluster Bean (without Pod)	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Thailand (A)	Control	<3.0(0.9)	<3.0(0.9)	<3.0	-	500	18.6	
			1	197	194	196 ± 1.5				
			3	224	218	221 ± 3.0				
		Thailand (B)	Control	<3.0(1.5)	<3.0(1.5)	<3.0	-		28.9	
			1	126	121	124 ± 2.5				
			3	131	128	130 ± 1.5				
Twisted Cluster Bean (with Pod)		Thailand (C)	Control	40	<40(40)	40	-	500	47.4	
			1	164	163	164 ± 0.5				
			3	165	162	164 ± 1.5				
		Thailand (D)	Control	<40(2)	<40(2)	<40	-		45.4	
			1	123	118	120 ± 2.5				
			3	132	129	130 ± 1.5				
Green Pepper	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Thailand (A)	Control	<30(15)	<30(15)	<30	-	500	49.5	
			1	35	34	34 ± 0.5				
			3	25	25	25 ± 0.0				
		Thailand (B)	Control	<30(21)	<30(20)	<30	-		63.9	
			1	43	42	42 ± 0.5				
			3	36	34	35 ± 1.0				
Culantro		3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	Laos (A)	Control	<5.0(2.7)	<5.0(2.5)	<5.0	-	50	57.7
				1	35.2	34.6	34.9 ± 0.3			
				3	38.8	38.7	38.8 ± 0.0			
			Laos (B)	Control	<5.0(3.1)	<5.0(3.0)	<5.0	-		47.4
				1	37.1	36.9	37.0 ± 0.1			
				3	42.0	40.4	41.2 ± 0.8			
	Laos (C)		Control	<5.0(1.1)	<5.0(1.0)	<5.0	-	59.8		
			1	36.1	33.4	34.8 ± 1.4				
			3	37.9	34.6	36.2 ± 1.7				
	Laos (D)		Control	<5.0(1.1)	<5.0(1.0)	<5.0	-	55.7		
			1	37.0	35.7	36.4 ± 0.6				
			3	37.6	37.6	37.6 ± 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.		
Turnip (Top)		Aomori Pref. (A)	Control	<20(15)	<20(14)	<20	200	43.3
			1	43	42	42 ± 0.5		
			3	49	49	49 ± 0.0		
		Aomori Pref. (B)	Control	<20(8)	<20(8)	<20		55.7
			1	40	39	40 ± 0.5		
			3	43	41	42 ± 1.0		
Turnip (Root)		Aomori Pref. (A)	Control	<8.0(3.6)	<8.0(3.5)	<8.0	1000	43.3
			1	20.8	20.4	20.6 ± 0.2		
			3	21.2	20.8	21.0 ± 0.2		
		Aomori Pref. (B)	Control	<8.0(2.2)	<8.0(1.9)	<8.0		55.7
			1	22.4	22.1	22.2 ± 0.1		
			3	23.7	22.5	23.1 ± 0.6		
Welsh onion		Hokkaido	Control	<3.0(1.2)	<3.0(1.1)	<3.0	50	59.8
			1	28.2	26.7	27.4 ± 0.8		
			3	29.5	28.7	29.1 ± 0.4		
Red-leaved chicory	3hrs. 48.5g/m ³ 25℃ 0.1kg/l loading	United States (A)	Control	<40(36)	<40(35)	<40	400	63.9
			1	71	64	68 ± 3.5		
			3	67	65	66 ± 1.0		
		United States (B)	Control	<40(4)	<40(3)	<40		66.0
			1	<40(29)	<40(28)	<40		
			3	<40(29)	<40(28)	<40		
Kaffir Lime		Tailand (A)	Control	<3.0(2.2)	<3.0(2.1)	<3.0	500	43.3
			1	87.2	86.0	86.6 ± 0.6		
			3	94.2	92.8	93.5 ± 0.7		
		Tailand (B)	Control	<3.0(2.5)	<3.0(2.4)	<3.0		49.5
			1	87.1	85.7	86.4 ± 0.7		
			3	98.6	93.7	96.2 ± 2.5		
Redcurrant		Canada (A)	Control	<2.0(<0.2)	<2.0(<0.2)	<2.0	20	63.9
			1	12.5	12.5	12.5 ± 0.0		
			3	12.0	11.7	11.8 ± 0.2		
		Canada (B)	Control	<2.0(<0.2)	<2.0(<0.2)	<2.0		66.0
			1	13.9	13.6	13.8 ± 0.2		
			3	13.1	12.2	12.6 ± 0.5		
Basil		Okinawa Pref.	Control	<3.0(2.1)	<3.0(2.0)	<3.0	500	39.2
			1	63.3	61.9	62.6 ± 0.7		
			3	61.5	61.1	61.3 ± 0.2		
		Chiba Pref.	Control	<3.0(2.2)	<3.0(2.2)	<3.0		43.3
			1	70.9	66.2	68.6 ± 2.4		
			3	75.0	73.7	74.4 ± 0.6		

¹⁾ Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999²⁾ (Residual gas concentration at the end of exposure time(mg/l) / Dosage rate(mg/l)) × 100³⁾ Values in parentheses means quantified inorganic bromide in control sample.

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⁾	
Starfruit	1.8g/m ³ , 0.5hr, 10.5℃～20.0℃, ≤0.12kg/l loading	Mexico	control	<0.1	<0.1	<0.1	5
			1	0.9	0.8	0.8	
Okinawa Pref.		control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	0.2	0.2	0.2		
Aichi Pref. (A)		control	104	105	104	5	
		1	73.6	70.1	71.8		
Aichi Pref. (B)		control	14	13.5	13.8	5	
		1	7.5	7.1	7.3		
Kochi Pref.		control	<0.5	<0.5	<0.5	5	
		1	1.8	1.7	1.8		
Chiba Pref.		control	<0.5	<0.5	<0.5	5	
		1	1.6	1.8	1.7		
Thailand (A)		control	<1.0	<1.0	<1.0	5	
		1	<1.0	<1.0	<1.0		
Thailand (B)		control	<1.0	<1.0	<1.0	5	
		1	<1.0	<1.0	<1.0		
Guava	Okinawa Prf.	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	1.0	0.9	1.0		
	Kagoshima Pref.	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	0.4	0.4	0.4		
Shallot	Thailand	control	<1.0	<1.0	<1.0	5	
		1	<1.0	<1.0	<1.0		
	United States	control	<1.0	<1.0	<1.0	5	
		1	<1.0	<1.0	<1.0		
Welsh onion	Fukuoka Pref.	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	2.5	2.4	2.4		
	Okayama Pref.	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
	1	1.7	1.7	1.7			
Red-leaved chicory	United States	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	1.1	1.2	1.2		
	Kumamoto Pref.	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	0.6	0.6	0.6		
Chile Pepper	Kyoto Pref.	control	<0.1	<0.1	<0.1	5	
		1	0.6	0.5	0.6		

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.		
Rice	Yamagata Pref.	3g/m ³ , 5℃, 9days, 0.1kg/l loading	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	60.0
			1	0.040	0.039	0.037	0.036	0.038 ±	0.002		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Miyagi Pref.		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		56.7
			1	0.051	0.050	0.049	0.048	0.050 ±	0.001		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
Soybean	Hokkaido (A)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	80.0
			1	0.039	0.039	0.036	0.034	0.037 ±	0.002		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Hokkaido (B)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		80.0
			1	0.016	0.010	0.010	0.009	0.011 ±	0.003		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Hokkaido (C)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	76.7	
		1	0.020 0.008	0.018 0.005	0.011 0.005	0.010 0.005	0.010 ±	0.005			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
	Hokkaido (D)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		76.7	
		1	0.017 0.008	0.016 0.005	0.012 0.005	0.008 0.005	0.010 ±	0.004			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
Hokkaido (E)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	76.7			
	1	0.009	0.007	0.006	<0.005	0.007 ±	0.001				
	7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				

Table 4. continued

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.			
Chickpea	Canada	3g/m ³ , 5°C, 9days, 0.1kg/l loading	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	76.7	
			1	0.020	0.013	0.012	0.011	0.014 ±	0.004			
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
	United States		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		80.0	
			1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
Cacao	Republic of Ghana (A)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	73.3	
			1	0.015	0.012	0.012	0.011	0.012 ±	0.002			
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
	Republic of Ghana (B)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		80.0	
			1	0.010	0.009	0.008	0.008	0.009 ±	0.001			
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-			
Coffee	Brazil		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.06	63.3	
			1	0.042	0.036	0.035	0.031	0.036 ±	0.004			
			7	0.010	0.008	0.007	0.003	0.008 ±	-			
	Mexico		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		90.0	
			1	0.108	0.093	0.092	0.070	0.091 ±	0.014			
			7	0.013	0.012	0.012	0.011	0.012 ±	0.001			
Barley	Ibaraki Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	80.0		
		1	0.018	0.018	0.017	0.015	0.017 ±	0.001				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
	Ishikawa Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		80.0		
		1	0.007	0.006	0.006	0.005	0.006 ±	0.001				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
Wheat	Nagano Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	63.3		
		1	0.009	0.009	0.009	0.008	0.009 ±	0.000				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
	Chiba Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		63.3		
		1	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008 ±	0.000				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
Maize	United States (A)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	80.0		
		1	0.039	0.036	0.034	0.030	0.035 ±	0.002				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
	Nagano Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		80.0		
		1	0.061	0.059	0.058	0.058	0.059 ±	0.001				
		7	0.015	0.011	0.010	0.010	0.012 ±	0.002				
	United States (B)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		76.7		
		1	0.016	0.013	0.011	0.010	0.012 ±	0.002				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
	Buck Wheat	United States (C)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005		-	0.1	76.7
			1	0.013	0.012	0.012	0.009	0.012 ±		0.002		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±		-		
United States (D)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	76.7			
		1	0.012	0.010	0.008	0.008	0.010 ±	0.002				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
United States (E)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	76.7				
	1	0.014	0.010	0.009	0.009	0.010 ±	0.002					
	7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-					
Buck Wheat	United States (F)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	92.0		
		1	0.019	0.017	0.017	0.013	0.016 ±	0.002				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
	Fukushima Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-		0.1	36.7	
		1	0.011	0.011	0.009	0.008	0.010 ±	0.001				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				
Buck Wheat	Iwate Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	36.7		
		1	0.016	0.016	0.015	0.014	0.015 ±	0.001				
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-				

Table 4. continued

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.			
Foxtail Millet	Iwate Pref.	3g/m ³ , 5°C, 9days, 0.1kg/l loading	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	63.3
			1	0.028	0.025	0.025	0.025	0.026 ± 0.001	-		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-		
	Nagasaki Pref.		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	76.7
			1	0.031	0.022	0.021	0.021	0.024 ± 0.004	-		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-		
	Yamagata Pref.		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	76.7
			1	0.012	0.008	0.008	0.008	0.009 ± 0.002	-		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-		
Adlay	Shimane Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	73.3	
		1	0.079	0.076	0.075	0.073	0.076 ± 0.002	-			
		7	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006 ± 0.001	-			
	Miyagi Pref.	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	70.0	
		1	0.101	0.094	0.086	0.082	0.091 ± 0.007	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
Quinoa	Republic of Peru	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	46.7	
		1	0.014	0.013	0.012	0.009	0.012 ± 0.002	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Republic of Bolivia	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	50.0	
		1	0.162	0.154	0.152	0.140	0.152 ± 0.008	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
Rapeseed	Canada (A)	Control	<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 ± -	-			
	Canada (B)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	64.7	
		1	0.007	0.007	0.007	0.005	0.006 ± 0.001	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (A)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	76.7	
		1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (B)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	76.7	
		1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (C)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	69.7	
		1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (D)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	85.0	
		1	0.006	0.005	<0.005	<0.005	0.005 ± 0.001	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (E)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	76.7	
		1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (F)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	76.7	
		1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
	Bulgaria (G)	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.01	76.7	
		1	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
		7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ± -	-			
Sorghum	Iwate Pref.	Control	<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 ± -	-			
	Australia	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	69.0	
		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	-			

Table 4. continued

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.		
Sorghum	Yamagata Pref. (A)	3g/m ³ , 5℃, 9days, 0.1kg/l loading	Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	76.7
			1	0.009	0.009	0.009	0.009	0.009 ±	0.000		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Yamagata Pref. (B)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	76.7
			1	0.020 0.008	0.019 0.008	0.009 0.007	0.008 0.007	0.011 ±	0.005		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Yamagata Pref. (C)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	54.3
			1	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005 ±	0.000		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Yamagata Pref. (D)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	61.3
			1	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007 ±	0.000		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Yamagata Pref. (E)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	61.3
			1	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006 ±	0.001		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Yamagata Pref. (F)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	56.3
			1	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006 ±	0.000		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		
	Yamagata Pref. (G)		Control	<0.005	<0.005	-	-	<0.005	-	0.1	56.3
			1	0.007	0.007	0.006	0.006	0.006 ±	0.001		
			7	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005 ±	-		

¹⁾ Values are rounded up in accordance with JIS Z8401-1999²⁾ (Residual gas concentration at the end of exposure time(mg/l) / Dosage rate(mg/l)) × 100

(1) MB

ガス残存率 (%) 及び残留分析結果は Table 2. のとおりである。なお、Br は、もともと自然界に存在（天然賦存）するため（結田、渋谷：2010）、無処理区からも検出されており、分析結果は無処理区に存在する天然賦存の Br と MB くん蒸由来の Br との含量値である。

コムギは 17.2 ~ 43.1ppm、カカオは 10.2 ~ 44.2ppm であり、いずれも残留農業基準（以下「基準値」）を超えるものはなかった。

また、青果物で 50ppm 以上検出された作物としては、エダマメで最大 66.4ppm、以下同様にコリアンダーで 94.4ppm、ネジレフサマメノキで 221ppm、メキャベツで 83.4ppm、未成熟トウモロコシで 59.2ppm、ヤングコーンで 53.8ppm、メボウキで 74.4ppm、コブミカンで 96.2ppm であった。なお、穀類と同様にいずれの作物でも基準値を超えるものはなかった。

ガス残存率 (%) について見ると、穀類・豆類において前回報告ではくん蒸時間が長くなるほどガス残存率が低くなる傾向が見られたが、今回の試験でも一部の区を除き同様の傾向が認められた。また、ガス残存率 (%) と残留量の関係を見ると、同一作物でもくん蒸条件等によりガス残存率 (%) と残留量にバラツキが見られ、くん蒸ガスの残存率 (%) 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現象からなり、くん蒸剤

が作物内に留まるのは吸収によるものである。したがって、ガスの収着量が多く、すなわち、ガス残存率が低くても吸収量が少ない場合は、残留量が少なくなることによるものと推察される。

青果物では、最も残留量が多かったネジレフサマメノキでは、他の作物に比べガス残存率が低い傾向が見られたものの、他の作物ではガス残存率と残留量の明確な関係が確認できなかった。また、同一作物での産地毎の結果を比較したところ、エシャロット、カリフラワー、レモングラス、グリーンペッパー、メボウキ及び、カブ（根）等では、ガス残存率の低い試験で残留が低くなっており、穀類・豆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

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品目のうち、エシャロット及びドリアンでは、残留量が定量限界未満となった。

HCN が 1.0ppm 以上検出された作物では、シシトウで 1.7 ~ 1.8ppm、グアバで 0.4 ~ 1.0ppm、ネギで 2.4ppm、トレビスで 1.2 ~ 1.7ppm 検出されたが、いずれも基準値 5ppm を超えるものはなかった。

なお、シソについては、7.3 ~ 71.8ppm と高濃度のシアノ化合物が検出されたが、今回試験に用いた 2 試料ともに

無処理区試料からも13.8～104ppmと高濃度のシアン化合物が検出されている。この要因としては、シソの葉中には青酸配糖体が含まれることが知られており(冠ら:1985)、もともとシソの植物体内に存在するシアン化合物が検出されたものと推測される。また、いずれの試験においても、無処理区よりも処理区において残留量が減少しており、その要因については青梅に含まれる青酸配糖体と同様に青酸配糖体が外部刺激等により代謝し、シアンを放出したためと考えられるが詳細については追求しなかった。

(3) PH₃

ガス残存率(%)と残留分析結果はTable 4.のとおりである。

カカオ及びコーヒーでは、カカオで基準値0.01ppmに対しくん蒸1日後の残留量が0.009～0.012ppm、コーヒーで基準値0.06ppmに対しくん蒸1日後の残留量が0.036～0.091ppmと比較的高い残留が認められたが、くん蒸7日後にはカカオで<0.005ppm、コーヒーで0.008～0.012ppmと低いレベルにまで減衰した。なお、これら品目では、既に農薬登録においてくん蒸後の出庫制限が規定されており、これを遵守して使用すれば、食品としての安全性に問題は無いと考えられる。

また、キノアについては、ボリビア産でのくん蒸1日後の残留量が0.152ppmと高かったのに対し、ペルー産では0.012ppmと低く、残留量に10倍以上の差が認められた。いずれも、くん蒸7日後には<0.005ppmと急速に残留量が減衰しているものの、くん蒸直後には高い残留性を示す可能性があることから、必要に応じて、一定の出庫制限を設けるなどの対策が必要と考えられる。

その他の作物においては、くん蒸1日後にリン化水素が定量限界以上検出されている作物があるものの、くん蒸7日後にはとうもろこし(子実)の1産地で0.012ppm、もろこしの1産地で0.015ppm検出された以外は、いずれも定量限界未満(<0.005ppm)となり、くん蒸後の時間経過とともに速やかに残留量が減衰する傾向が確認された。

なお、ガス残存率(%)について見ると、ソバでは2試験ともにガス残存率が36.7%と他の品目に比べ低い傾向が認められた。ソバは、従来リン化水素ガスの取着性が極めて大きいことが知られており(相馬ら:1996)、本試験においても同じ傾向を示した。

ガス残存率(%)とくん蒸1日後の残留量の関係を見ると、前述のソバでは、ガス残存率が36.7%で残留量が0.010～

0.015ppmであったのに対し、ガス残存率が80%と比較的高かったダイズ、ヒヨコマメ、オオムギ、トウモロコシでの残留量は、それぞれ0.007～0.037ppm、<0.005～0.014ppm、0.006～0.017ppm、0.010～0.059ppmとほぼソバと同等、若しくはやや高い残留量となり、臭化メチルと同様に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種)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、いずれの作物でも残留農薬基準値を超えるものはなかった。青酸では、シソで高い濃度のシアン化合物が検出されたが、無処理区からも高濃度で検出されており、もともとシソの植物体内に存在するシアン化合物が検出されたものと推測された。その他作物では、いずれも残留農薬基準値を超えるものはなかった。リン化水素では、くん蒸1日後にリン化水素が検出されたが、くん蒸7日後には定量限界未満(<0.005ppm)又は、極低い濃度まで減衰し、くん蒸後の時間経過とともに速やかに残留量が減少する傾向が認められた。

引用文献

- 冠政光・勝木康隆・中沢久美子・二島太一郎(1985)日本食品衛生学会第49回学術講演会要旨集:19
 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)
 相馬幸博・岸野秀昭・赤川敏幸(1996)穀類・豆類くん蒸におけるリン化水素の取着性. 植防研報32:47-50
 横山武彦・山田邦彦・小川昇・三角隆・内藤浩光・橋本浩明・小島恒夫(2012)臭化メチル、青酸及びリン化アルミニウムくん蒸の各種農産物における残留実態調査. 植防研報48補冊:1-15
 結田康一・渋谷政夫(2010)ハロゲン元素(臭素、よう素)及び塩素の土壌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.