

輸入農産物中残留臭素の実態調査

(平成17~23年度)

酒井 奈穂子^a, 橋本 常生^a, 牛山 慶子^a, 八巻 ゆみこ^a, 立石 恭也^a, 馬場 糸子^a, 高野 伊知郎^a

平成17年4月から平成23年3月の6年間に都内で流通する輸入農産物89種983作物について、残留臭素の実態調査を行った。その結果、36種195作物から残留臭素が検出された。穀類および穀類加工品では52作物中30作物から1~11 ppmの範囲で検出された。果実では704作物中112作物から1~18 ppmの範囲で、果実加工品では177作物中36作物から1~44 ppmの範囲で、豆類では29作物中9作物から1~4 ppmの範囲で、ナッツ類では16作物中3作物から1~114 ppmの範囲で、ホップでは5作物中すべてから5~8 ppmの範囲で検出された。今回の調査で114 ppmと最も高い値であったくるみの残留基準値は200 ppmであり、その他いずれの作物においても残留量が食品衛生法の残留基準値を越えるものはなかった。

キーワード：輸入農産物、残留臭素、臭化メチル、くん蒸剤、電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ

はじめに

我が国では輸入農産物の防疫を目的として、臭化メチル等によるくん蒸が行われている¹⁾。臭化メチルは有効範囲が広く、処理が簡便などといった特性があり、検疫くん蒸だけではなく、土壤消毒や収穫後の果実処理に幅広く活用されてきた²⁾。しかし、1992年モントリオール議定書締約国会合³⁾においてオゾン層への影響が大きい物質として位置づけ、2005年からは先進国において、国際的合意に基づく例外的措置「不可欠用途」と検疫用途以外の用途向けの消費がすべて禁止される段階に入った^{4,5)}。また、国内においても農産物の生産・流通における食の安心・安全に対する配慮が一層求められている。臭化メチル自体は揮散しやすく残留性は低いが、一部が分解して臭素として農産物中に残留する。我が国の食品衛生法における臭素の残留基準値は、平成18年以前は果実および穀類のみに設定されていたが、平成18年5月から導入されたポジティブリスト制度により幅広い作物に対して基準値が定められている。

著者らは食品監視業務の一環として、輸入農産物中の残留臭素実態調査を継続的に行っている⁶⁾。本稿では、平成17年度から23年度に実施した調査結果について報告する。

実験方法

1. 試料

平成17年4月から平成23年3月に東京都内で流通していた輸入果実および穀類等（加工品を含む）89種983作物について調査した。

2. 試薬および標準品

臭素標準品は、臭化カリウム（和光純薬工業（株）製、特級）を使用した。

n-ヘキサンおよび無水硫酸ナトリウムは残留農薬分析用、その他の試薬は特級品を使用した。

3. 分析装置および分析条件

GC-ECD：Hewlett Packard（HP）社製HP-5890 Agilent Technologies社製7890A

カラム：DB-5（0.25 mm i.d. × 30 m, 膜厚0.25 μm）、カラム温度：50°C（1 min）-（10°C/min）-200°C（10 min）、注入口温度：200°C、検出器温度：300°C、キャリアーガス：ヘリウム、注入方法：スプリットレス、注入量：1 μL

4. 試料溶液の調製

厚生労働省通知試験法⁷⁾に従って試料溶液を調製した。試料をフードカッターで細切均一化した後、5 g（穀類は2 g）を秤量し、5%水酸化カリウム・エタノール溶液を加え加熱し電気炉で灰化した。灰化物を水で溶かし硫酸で酸性とし、さらに水を加え50 mLとした。そのうち10 mLを量り採り、10%スルファミン酸溶液、3-ペンタノン、0.1 mol/L過マンガン酸カリウム溶液および2 mol/L硫酸を加えて5分間放置した。その後、生成した臭素誘導体を*n*-ヘキサンで抽出し、抽出液を脱水後、GC-ECDで分析した。なお定量限界は1 ppmとした。

結果及び考察

1. 農作物別検出状況

Table 1~4に検出された臭素の残留濃度を農作物別に示した。農作物89種983作物中36種195作物（検出率：20%、以下同様）から残留臭素が検出された。

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部残留物質研究科

Table 1. Bromine Residues in Cereals

Commodity	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRLs* (ppm)
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	
Amaranthus	1	0					
Buckwheat[GENSOBA]	3	0					
Foxtail millet [AWA]	1	1	China	1	1	1	50
Malt [BAKUGA]	17	15	Canada	5	4	2, 3, 3, 6	50
			France	1	1	4	
			Germany	4	4	2, 2, 4, 8	
			United Kingdom	5	5	1, 2, 2, 5, 6	
			USA	1	1	4	
Millet [KIBI]	2	0					
Quinoa	1	0					
Rice	9	1	Thailand	2	1	11	50
Wild rice	2	0					
Flour [KOMUGIKO]	14	12	Canada	4	4	2, 2, 2, 3	50
			France	2	1	1	
			USA	4	4	1, 2, 4, 4	
			Brend	3	3	2 ¹⁾ , 3 ²⁾ , 3 ³⁾	
Rye wholemeal [RAIMUGIKO]	2	1	Germany	1	1	1	50
Total	52	30					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

1) Canada, USA 2) Australia, Canada, USA 3) Canada, USA

1) 穀類および穀類加工品

穀類10種52作物中5種30作物（58%）から1~11 ppmの範囲で臭素が検出され、いずれも食品衛生法の残留基準値以下であった。

検出率が高いものとしては、麦芽で17作物中15作物（88%）から1~8 ppm検出された。基準値は大麦として50ppmであり、いずれも基準値以下であった。次いで高かったものは小麦粉で14作物中12作物（86%）から1~4 ppm検出された。基準値の50 ppm（全粒粉に限る）以下であるが、前回の報告⁶⁾でも全ての小麦粉から3~10 ppmと年度を問わず検出されていることから、今後も引き続き調査を続ける必要がある。

2) 果実

果実23種704作物中15種112作物（16%）から1~18 ppmの範囲で臭素が検出され、いずれも残留基準値以下であった。

柑橘類（グレープフルーツ、レモン、ライム、オレンジ、スウィーティーおよびみかん）は211作物中33作物（16%）から1~11 ppm検出された。柑橘類の基準値は30 ppmで検出量はその基準値の約1/3以下であったが、検出された作物の原産国の中でチリ産が他国に比べて濃度が高い傾向が見られた。

チェリーはすべてアメリカ産で、20作物中19作物（95%）から4~12 ppm検出された。前報⁶⁾においてもアメリカ産ですべてから7~9 ppm検出されている。アメリカでは検疫有害動物であるコドリナガが発生しているため輸出前に臭化メチルくん蒸が義務付けられているが、ワシントン州、オレゴン州およびカリフォルニア州においては、くん蒸に

代わる検疫措置を設定し輸出を認めている。しかし平成24年5月31日よりくん蒸を要しない方式でのカリフォルニア州産チェリーの輸出は停止している⁸⁾。今回の調査で臭素が検出されなかったチェリーは平成22年産のもので、くん蒸を要しない方式でのワシントン州、オレゴン州およびカリフォルニア州産のものであると推察する。

ベリー類（ブラックベリー、ブルーベリー、ラズベリーおよびストロベリー）は67作物中15作物（22%）から1~18 ppm検出された。いちごの基準値は30 ppmで、1 ppmを検出したものは冷凍果実であった。その他5作物は生鮮果実で生鮮いちごの濃度が高い傾向が見られた。検出されたブルーベリーおよびラズベリーはすべて生鮮果実であった。

熱帯産果物（アボカド、バナナ、キウイフルーツ、マンゴ、パパイヤおよびパイナップル）は325作物中38作物（12%）から1~6 ppm検出された。そのうちキウイフルーツ1作物から6 ppm検出した以外はすべて1または2 ppmと微量の検出に留まっている。

メロンは31作物中7作物（23%）から1~2 ppm検出された。その他の果物（チェリモヤ、ぶどう、キワノ、ライチおよびザクロ）は50作物中いずれからも検出されなかった。

3) 果実加工品

果実加工品40種177作物中9種36作物（20%）から1~44 ppmの範囲で臭素が検出され、いずれも残留基準値以下であった。

乾燥果実では141作物中34作物（24%）から1~44 ppm検出された。中でも乾燥いちじくは25作物中22作物（98%）から検出され、何らかの処理が行われていると推察された。なお、乾燥果実で検出の見られた作物は、いちじくやレー

Table 2. Bromine Residues in Fruits

Commodity	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRLs* (ppm)	
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)		
Citrus fruit	Grapefruit	74	11	South Africa	29	6	1, 1, 1, 2, 2, 2	30
				USA	44	5	1, 1, 1, 2, 5	
	Lemon	48	6	Chile	10	4	6, 6, 6, 7	30
				USA	29	2	1, 1	
	Lime	16	2	Mexico	16	2	5, 7	30
	Mandarin orange	2	0					
	Orange	58	11	Australia	12	4	1, 1, 2, 2	30
				Chile	4	2	6, 11	
				South Africa	7	2	2, 2	
				USA	34	3	1, 1, 3	
Israel				11	3	1, 2, 2		
Sweetie	13	3					30	
Stone fruit	Cherry	20	19	USA	20	19	4, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 7, 8, 9, 9, 9, 10, 10, 10, 11, 11, 11, 12	20
Berry	Blackberry	2	0					
	Blueberry ¹⁾	36	2	Argentina	5	1	2	20
				Australia	6	1	1	
	Raspberry ¹⁾	12	7	USA	7	7	1, 1, 1, 5, 10, 11, 17	20
Strawberry ¹⁾	17	6	USA	11	6	1, 11, 12, 15, 16, 18	30	
Sub-tropical fruit	Avocado	49	0					
	Banana	76	21	Ecuador	7	2	1, 1	20
				Philippines	61	17	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2	
				Peru	5	2	2, 2	
	Kiwi fruit	37	5	New Zealand	36	5	1, 1, 2, 2, 6	30
	Mango ¹⁾	81	1	Thailand	19	1	1	20
	Papaya	31	6	Philippines	16	4	1, 1, 1, 2	20
				USA	15	2	1, 2	
Pineapple	51	5	Philippines	51	5	1, 1, 2, 2, 2	20	
Other fruit	Cherimoya	2	0					
	Grape	24	0					
	Kiwano	1	0					
	Litchi ¹⁾	9	0					
	Melon	31	7	Mexico	16	3	1, 1, 1	230
				USA	14	4	1, 1, 2, 2	
	Pomegranate [ZAKURO]	14	0					
Total		704	112					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

1) Include the cut or frozen commodity.

ズンのように果皮のまま乾燥する作物で、臭素以外の農薬も検出率が高い傾向にあった⁸⁾。

チップスはバナナ2作物中1作物から1 ppm検出された。

生鮮バナナにも臭素の残留が認められたことから、皮を除去し、油で揚げる高温過熱の工程を経た後も製品中に臭素が残留した可能性がある。

缶詰では20作物中オリーブ1作物から4 ppm検出された。原材料に食塩が明記しており、食塩由来の臭素の可能性も示唆された。

ジュース、ジャム、マーマレードおよびその他（ピューレ）からはいずれも検出されなかった。

4) 豆類

豆類8種29作物中5種9作物（31%）から1～4 ppmの範囲で臭素が検出され、いずれも残留基準値以下であった。

検出された豆類はすべて水煮の状態で原材料に食塩が明記されていた。検出値が微量であり、同じ水煮の状態でも検出されていないものもあることから、果実加工品で検出されたオリーブ同様、食塩由来の臭素の可能性が示唆された。

5) ナッツ類

ナッツ類7種16作物中2種3作物（19%）から1～114 ppmの範囲で臭素が検出され、いずれも残留基準値以下であった。

Table 3. Bromine Residues in Fruit products

Commodity	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRLs* (ppm)	
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)		
Dried fruit	Apple	4	1	USA	1	1	3	30
	Apricot	15	3	Switzerland	1	1	5	30
				Turkey	5	2	1, 2	
	Banana	1	0					
	Blueberry	7	0					
	Coconut	1	1	Philippines	1	1	2	30
	Cranberry	8	0					
	Date	2	2	Switzerland	1	1	1	100
				Turkey	1	1	1	
	Fig	25	22	Germany	5	5	1, 1, 2, 5, 8	250
				Iran	3	3	9, 14, 18	
				Switzerland	2	1	1, 1	
				Turkey	10	9	1, 2, 3, 3, 4, 5, 9, 9, 44	
				USA	5	4	6, 8, 8, 16	
	Grape	22	4	Australia	3	1	1	100
				Germany	1	1	1	
				USA	13	2	2, 3	
	Hawthorn	1	0					
	Jujube	1	0					
	Kiwi fruit	2	0					
Mango	16	0						
Melon	1	0						
Orange	1	0						
Papaya	1	0						
Peach	3	1	China	3	1	1	50	
Persimmon	2	0						
Pineapple	3	0						
Prune	23	0						
Strawberry	2	0						
Chip	Banana	2	1	Philippines	2	1	1	-
Canned food	Apricot	1	0					
	Kumquat	1	0					
	Litchi	1	0					
	Mandarin orange	1	0					
	Mango	3	0					
	Mangosteen	1	0					
	Olive	1	1	Spain	1	1	4	-
	Papaya	1	0					
	Peach	6	0					
	Pineapple	3	0					
Rambutan	1	0						
Jam	Apple	1	0					
	Apricot	1	0					
Marmalade	Orange	2	0					
Juice	Apple	2	0					
	Grapefruit	3	0					
	Orange	3	0					
Other	Mango	2	0					
	Total	177	36					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

Table 4. Bromine Residues in Bean, Nut and Other

Commodity	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRLs* (ppm)
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	
Bean							
Black eye bean[KUROMEMAME]	1	0					
Coffee bean	5	0					
Garbanzo [HIYOKOMAME]	9	4	Italy	4	2	1, 2	200
			Mexico	1	1	4	
			USA	3	1	1	
Green gram [RYOKUTOU]	2	0					
Green pea	2	1	Italy	1	1	1	50
Kidney bean [INGEN]	7	2	Italy	3	2	1, 1	200
Lentil pea [HIRAMAME]	2	1	USA	1	1	1	200
Soybean	1	1	China	1	1	3	200
Nut							
Almond	7	0					
Cashew nut	2	0					
Chestnut[KURI]	2	0					
Hazelnut	1	1	Turkey	1	1	3	200
Peanut	1	0					
Pumpkin seed	1	0					
Walnut [KURUMI]	2	2	USA	2	2	14, 114	200
Other							
Hop	5	5	Czech Republic	1	1	8	400
			Germany	4	4	5, 6, 7, 8	
Total	50	17					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

くるみはアメリカ産の2作物すべてから14, 114 ppm検出され、今回の調査で最も高い値であった。チェリーと同様アメリカ産のくるみの輸入には臭化メチルのくん蒸が義務付けられている。基準値は200 ppmで、基準値の3/5以下であるが今後も注視していく必要がある。

6) ホップ

ホップは5作物すべてから5~8 ppmの範囲で臭素が検出された。

原産国はドイツが4作物、チェコが1作物で、検出値に差はなかった。前報⁶⁾でもすべてから4~17 ppm検出している。基準値は400 ppmでFAO/WHOの残留基準値と同じ値が設定された。今回の調査では基準値の1/50以下であり、健康への影響という点で特に問題になる値ではないと思われた。

2. 国別検出状況

原産国別に分類した結果をTable 3に示した。アメリカ産の作物は33種で、検出率は22%であった。農作物別検出状況で述べたように、アメリカではコドリングが発生するため、日本への輸入に際してはチェリーおよび殻付くるみ以外にネクタリンやすももなどにも生産地での臭化メチルクん蒸が義務付けられている。また指定された作物以外にベリー類などからも検出されていることから、臭化メチルクん蒸が他の植物にも行われていることが推測される。

フィリピン産の作物は亜熱帯果物のみ9種で検出率は17%であった。メキシコ産の作物は亜熱帯果物、メロン、ライムなど7種で検出率は6%であった。中国産の作物は穀類、ライチ、乾燥果実など25種で検出率は69%であった。

Table 5. Bromine Residues by Countries

countries	No. of Samples	No. of positive
Argentina	5	1
Australia	29	6
Bolivia	1	0
Brazil	13	0
Canada	17	8
Chile	45	6
China, Peoples Rep.	51	3
Colombia	1	0
Czech Republic	1	1
Dominican Rep.	1	0
Ecuador	8	2
France	7	2
Germany	19	16
Greece	1	0
Guatemala	1	0
Honduras	1	0
India	2	0
Iran	5	3
Israel	12	3
Italy	13	5
Korea, Rep. of	1	0
Mexico	96	6
Netherlands	1	0
New Zealand	48	5
Pakistan	4	0
Peru	6	2
Philippines	166	28
Puerto Rico	1	0
South Africa	43	8
Spain	3	1
Swaziland	1	0
Switzerland	7	3
Taiwan	6	0
Tanzania	1	0
Thailand	40	2
Turkey	20	12
United Kingdom	5	5
USA	296	64
Viet-Nam, Rep. of	1	0

その他、作物数が20作物以上調査した国を含めると、フィリピン、中国、南アフリカおよびオーストラリアからの作物は、検出値がいずれも2 ppm以下と低く、食品中には天然の臭素が含まれていることを考慮すると、これらの国では臭化メチルを使用していないか使用頻度が低い、または使用量が少ないことが推測される。

臭化メチルは2005年から先進国ではくん蒸など一部の使用目的を除いて撤廃が決まり、それ以外の国でも2015年を目途に使用規制がなされることとなった。このような世界動向を受け、年度別の臭素検出率を比較した。作物の種類、作物数が年度別で異なるため、果実のみの検出率で比較すると、平成15～16年度27%、平成17年度26%、平成18年度11%、平成19年度20%、平成20年度19%、平成21年度19%、平成22年度10%、平成23年度9%と徐々に減少していることがわかった。今後も本調査を継続し、推移を見守る予定である。

ま と め

平成17年4月から平成23年3月の6年間に都内で流通する輸入農産物89種983作物について、残留臭素の実態調査を行った。

その結果、36種195作物から残留臭素が検出された。穀類および穀類加工品では52作物中30作物から1～11 ppmの範囲で検出された。果実では704作物中112作物から1～18 ppmの範囲で、果実加工品では177作物中36作物から1～44 ppmの範囲で、豆類では29作物中9作物から1～4 ppmの範囲で、ナッツ類では16作物中3作物から1～114 ppmの範囲で、ホップでは5作物中すべてから5～8 ppm範囲で検出された。いずれの作物においても残留量が食品衛生法の残留基準値を越えるものはなかった。

平成15年度からの果実における臭素検出率を比較すると、徐々に減少していることがわかった、今後も本調査継続し、推移を見守る予定である。

文 献

- 1) 食物検疫に関する研究会報告書：農林水産省，平成16年5月。
- 2) 結田康一：生態化学，7(2), 3-12, 1984.
- 3) The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer (UNEP):
http://montreal-protocol.org/new_site/en/index.php (2012年10月1日現在，なお本URLは変更または抹消の可能性がある.)
- 4) 川上房男：植物防疫，53(9), 22-27, 1999.
- 5) 西 和文：野菜茶業研究集報，3, 35-41, 2006.
- 6) 八巻ゆみこ，橋本常生，笹本剛生，他：東京健安研七年報，56, 205-209, 2005.
- 7) 厚生労働省医薬食品局食品安全部長：食安発第0124001号，食品に残留する農薬，飼料添加物又は動物用医薬品の成分である物質の試験法について（通知），2005.
- 8) 農林水産省消費安全局植物防疫課：くん蒸を要しない方式での米国カリフォルニア州産さくらんぼの日本向け輸出の停止について，
http://www.maff.go.jp/pps/j/information/pdf/usa_cherry_20120531.pdf (2012年10月1日現在，なお本URLは変更または抹消の可能性がある.)
- 9) 小林麻紀，大塚健治，田村康宏，他：食衛誌，50, 261-269, 2009.

Survey of Bromine Residues in Imported Products (April 2005-March 2012)

Naoko SAKAI^a, Tsuneo HASHIMOTO^a, Keiko USHIYAMA^a, Yumiko YAMAKI^a
Yukinari TATEISHI^a, Itoko BABA^a, and Ichiro TAKANO^a

Bromine residues were investigated in 983 samples from 89 imported crop species in the Tokyo market for 6 years from April 2005 to March 2011. Bromine residue was detected in 195 samples from 36 species. In cereals and cereal products, it was detected in the range of 1-11 ppm in 30 samples from 52 species. In fruits, it was detected in the range of 1-18 ppm in 112 samples from 704 species. In fruits products, it was detected in the range of 1-44 ppm in 36 samples from 177 species. In beans, it was detected in the range of 1-4 ppm in 9 samples from 29 species. In nuts, it was detected in the range of 1-114 ppm in 3 samples from 16 species. In hops, it was detected in the range of 5-8 ppm in all 5 samples. The maximum residue limit (MRL) of walnut which was 114 ppm and the highest value in the investigation is 200 ppm. The level of bromine residues on the sampled crops were lower than the MRL and the uniform limit in Japan.

Keywords: imported agricultural products, bromine residue, methyl bromide, fumigant, GC-ECD

^a Tokyo Metropolitan Institute of Public Health,
3-24-1, Hyakunin-cho, Shinjuku-ku, Tokyo 169-0073, Japan