

## 輸入農作物中の残留臭素の実態調査

八 卷 ゆみこ\*, 橋 本 常 生\*, 笹 本 剛 生\*, 井 部 明 広\*

### Survey of Bromine Residues in Imported Agricultural Products

Yumiko YAMAKI\*, Tsuneo HASHIMOTO\*, Takeo SASAMOTO\* and Akihiro IBE\*

Bromine residues in imported agricultural products were analysed by GC-ECD. One hundred and eighty-three samples (fruits, grains, nuts, and hops) were purchased at retail stores in Tokyo between April 2003 and March 2005. Fifty-five samples contained bromine in the range of one to 22 ppm. All bromine residues in fruits and grain samples were below the maximum residue limits (MRLs) as specified in the Japanese Food Sanitation Law. The residues in other agricultural products with no MRLs were below the levels based on the final draft of provisional MRLs in food toward the introduction of the Japanese "Positive List" system.

**Keywords** : 輸入農作物 imported agricultural products, 残留臭素 bromine residue, 臭化メチル methyl bromide, くん蒸剤 fumigant, 電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ GC-ECD

#### はじめに

国内への病害虫の侵入および蔓延を防ぐ目的から、植物防疫法<sup>1)</sup>では輸入農作物に対して検疫措置を実施しており、その主流は臭化メチル等による薬剤くん蒸である<sup>2)</sup>。臭化メチルは多くの利点を持つため、検疫くん蒸だけでなく土壌くん蒸にも汎用されている。主な利点は、低価格で幅広い病害虫に対して殺菌・殺虫効果があり、常温常圧で気体であるため処理しやすいことである。1992年の国連環境計画 (UNEP) によるオゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書<sup>3)</sup>第9回締約国会合において、臭化メチルはオゾン層破壊物質に指定され、2005年に先進国で全廃することが決定された。しかし、検疫用途と代替薬剤のない病害虫への使用に限った不可欠用途は例外とされたため、今後も引き続き使用されるものと思われる。臭化メチルは、検疫くん蒸後や土壌くん蒸処理で農作物中に臭素として残留すると見られる<sup>4)</sup>。

わが国の食品衛生法で臭素の残留基準値 (以下、基準値) が設定されているのは穀類と果実であるが、FAO / WHO 合同食品規格委員会 (コーデックス委員会) のコーデックス規格<sup>5)</sup>では、豆類やナッツ類にも残留基準値が設定されている。厚生労働省は、食品衛生法等の一部を改正する法律<sup>6)</sup>により、食品中に残留する農薬、動物用医薬品及び飼料添加物に関し、いわゆるポジティブリスト制度 (農薬等が残留する食品の販売等を原則禁止する制度) を平成 18 年 5 月までに導入することとしている。ポジティブリスト制度の導入にともなう暫定基準値案<sup>7)</sup>は、コーデックス規格や諸外国の残留基準値データを参考に設定され、基準

値が未設定だったナッツ類や豆類などにも臭素の暫定基準値が定められている。

今回は、都内で流通する輸入農作物の残留臭素についての実態調査を行ったので報告する。

#### 実験方法

##### 1. 試料

平成 15 年 4 月から平成 17 年 3 月まで東京都内で購入した輸入農作物 37 種 183 件を用いた。これらの内訳と原産国は Table 1 に示した。

##### 2. 試薬および標準品

標準品は和光純薬工業 (株) 製を使用した。*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 (検出器 : ECD), カラム : HP-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, キャリヤーガス : ヘリウム, 注入方法 : スプリットレス, 注入量 : 1 μL

##### 4. 試験溶液の調製

試料は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、厚生省告示第 237 号 (平成 11 年 11 月 22 日) に準じて調製した。

\* 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 169-0073 東京都新宿区百人町 3-24-1

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

Table 1. The List of Samples and Countries of Origin

Commodity Group		No. of Samples	Countries of Origin	
Grains and Grain Products	Job's tear [HATOMUGI]	1	CN(1)	
	Millet [KIBI]	1	CN(1)	
	Buckwheat product [SOBANOMI]	2	CN(2)	
	Graham flour	2	CA(1),US(1)	
	Rye flour	3	DE(2),US(1)	
	Wheat flour	3	CA(1),FR(1),US(1)	
Fruits	Citrus fruits	Grapefruit	19	IL(3),ZA(3),SZ(1),US(12)
		Lemon	23	AR(1),CL(3), ZA(1),US(18)
		Lime	4	MX(4)
		Mandarin	2	AU(1),CL(1),
		Orange	20	AU(1),CL(2),US(17)
	Stone fruit	Cherry	6	US(6)
	Berries	Blueberry	6	AL(1),AR(1),AU(3),US(1)
		Cranberry	1	US(1)
		Raspberry	2	US(2)
		Strawberry	2	US(2)
	Melon	Melon	6	MX(1),US(5)
	Sub-tropical fruits	Avocado	8	MX(7),NZ(1)
		Banana	11	EC(4),PE(1),PH(6)
		Kiwi fruit	6	NZ(6)
		Mango	8	MX(2),PH(5),US(1)
		Papaya	5	PH(2),US(3)
		Pineapple	7	PH(7)
	Other fruits	Grape	1	US(1)
		Fig [ICHIJIKU]	2	IR(2)
		Litchi [LAICHI]	9	CN(8),TH(1)
		Mangosteen	1	TH(1)
		Pomegranate [ZAKURO]	2	IR(2)
	Nuts	Almond	3	US(3)
		Cashew	3	IN(2),VN(1)
		Hazelnut	1	TR(1)
		Japanese chestnut [KURI]	1	KR(1)
		Peanut	1	CN(1)
Pistachio nut		4	IR(1),IT(1),US(2)	
Walnut [KURUMI]		2	CN(1),US(1)	
Other		1	CN(1)	
Other	Hop	4	CS(1),DE(3)	
Total		183		

Countries

AL : Albania, Rep. of	EC : Ecuador	IT : Italy	ZA : South Africa
AR : Argentina	FR : France	KR : Korea, Rep. of	SZ : Swaziland
AU : Australia	DE : Germany	MX : Mexico	TH : Thailand
CA : Canada	IN : India	NZ : New Zealand	TR : Turkey
CL : Chile	IR : Iran	PE : Peru	US : USA
CN : China, Peoples Rep.	IL : Israel	PH : Philippines	VN : Viet-Nam, Rep. of
CS : Czech Republic			

Table 2. Bromine Residues in Agricultural Products

Commodity	No. of Samples	No. of Positive (%)	Residue (ppm)		MRL* (ppm)	
			Minimum	Maximum		
Grains and Grain Products	Job's tear	1	1 ( 100.0 )	2	50	
	Millet	1	0 ( 0.0 )	0	50	
	Buckwheat product	2	0 ( 0.0 )	0	—	
	Graham flour	2	1 ( 50.0 )	2	—	
	Rye flour	3	2 ( 66.7 )	2	7	
	Wheat flour	3	3 ( 100.0 )	3	10	
Fruits	Grapefruit	19	7 ( 36.8 )	1	7	30
	Lemon	23	4 ( 17.4 )	1	6	30
	Lime	4	0 ( 0.0 )	0	0	30
	Mandarine	2	1 ( 50.0 )	1	1	30
	Orange	20	8 ( 40.0 )	4	9	30
	Cherry	6	6 ( 100.0 )	7	9	20
	Blueberry	6	0 ( 0.0 )	0	0	20
	Cranberry	1	0 ( 0.0 )	0	0	20
	Raspberry	2	0 ( 0.0 )	0	0	20
	Strawberry	2	1 ( 50.0 )	6	6	30
	Melon	6	0 ( 0.0 )	0	0	—
	Avocado	8	0 ( 0.0 )	0	0	75
	Banana	11	4 ( 36.4 )	1	3	20
	Kiwi fruit	6	4 ( 66.7 )	1	22	30
	Mango	8	0 ( 0.0 )	0	0	20
	Papaya	5	0 ( 0.0 )	0	0	20
	Pineapple	7	2 ( 28.6 )	2	2	20
	Grape	1	0 ( 0.0 )	0	0	20
	Fig	2	2 ( 100.0 )	7	17	60
	Litchi	9	1 ( 11.1 )	2	2	60
	Mangosteen	1	0 ( 0.0 )	0	0	60
	Pomegranate	2	0 ( 0.0 )	0	0	60
Nuts	Almond	3	0 ( 0.0 )	0	0	—
	Cashew	3	1 ( 33.3 )	1	1	—
	Hazelnut	1	0 ( 0.0 )	0	0	—
	Japanese chestnut	1	0 ( 0.0 )	0	0	—
	Peanut	1	0 ( 0.0 )	0	0	—
	Pistachio nut	4	2 ( 50.0 )	3	17	—
	Walnut	2	1 ( 50.0 )	16	16	—
	Other	1	0 ( 0.0 )	0	0	—
Other	Hop	4	4 ( 100.0 )	4	17	—
Total		183	55 ( 30.1 )			

MRL : maximum residue limits for pesticide residue in Japan

## 結果および考察

### 1. 農作物別検出状況

Table 2 に検出された臭素の残留濃度および検出率を農作物別に示した。農作物 183 件のうち、55 件から残留臭素が検出された。

1) 穀類 穀類 12 件のうち、7 件から 2~10 ppm の範囲で臭素が検出された。穀類では、ハト麦に基準値 50 ppm が設定されているが、今回検出されたハト麦は基準値以下であった。また、穀類加工品には基準値が設定されていないが、今回検出された試料はいずれも 10 ppm 以下であり、ハト麦の基準値である 50 ppm と比べても、1/5 以下であった。

2) 果実 果実 151 件のうち、40 件から 1~22 ppm の範囲で臭素が検出された。今回検出された値はいずれも基準値以下であった。

柑橘類（オレンジ、レモン、ライム、マンダリンおよびグレープフルーツ）は、全果物 151 件中 68 件と一番多く、これらのうち 20 件から 1~9 ppm で検出された。柑橘類の基準値は 30 ppm であり、1/3 以下であった。

チェリーはすべてアメリカ産で、6 件中すべてから 7~9 ppm 検出され、果物の中で検出件数、検出率ともに高かった。チェリーの基準値は 20 ppm であり、いずれも基準値以下であった。アメリカではコドリング（害虫の一種）が発生していることから、チェリーに臭化メチルをくん蒸することが義務付けられている<sup>8)</sup> ためと思われる。

ベリー類（ブルーベリー、クランベリー、ラズベリーおよびストロベリー）は、11 件中ストロベリー 1 件から 6 ppm 検出されたが、基準値以下であった。

メロン類については 6 件中いずれからも臭素は検出されなかった。

亜熱帯果物（アボカド、バナナ、キウイフルーツ、マンゴー、パパイヤおよびパイナップル）では、45 件中 10 件から 1~22 ppm の範囲で検出された。そのうち、キウイフルーツは、6 件中 4 件から 1~22 ppm の範囲で臭素が検出され、検出されたもののうち 2 件が 22 ppm であった。キウイフルーツの基準値は 30 ppm であり、いずれも基準値以下であったが、今回の調査では一番高い値であった。キウイフルーツの検査部位は果肉部であることから、外皮から果肉部に移行しやすいのではないかと推測される。一方、同様に検査部位が果肉部である、アボカド、マンゴーおよびパパイヤからは、すべて検出されなかった。これらの果実では、臭素が外皮から果肉部に移行しにくいことや使用されていないことが推測される。今後、これらの果実の果肉部への移行について調査したいと考えている。

その他の果物（ブドウ、イチジク、ライチ、マンゴスチンおよびザクロ）については、15 件中 3 件から 2~17 ppm の範囲で検出された。検出されたイチジクとライチの基準値は、60 ppm であり、いずれも基準値の 1/3 以下

であった。

今回調査した果実類は基準値を上回るものはなかったが、今後も検疫時に臭化メチルによるくん蒸が継続すると推察されることから、引き続き輸入果物類の調査を行う必要があると考える。

3) ナッツ類 ナッツ類 16 件のうち、4 件から 1~17 ppm の範囲で臭素が検出された。わが国では、現在、ナッツ類への基準値は設定されていないが、ポジティブリスト制度導入にともなう暫定基準値案には、ナッツ類は 130 ppm と設定された。今回の検出値は暫定基準値案の 1/7 以下であり、特に問題となる値ではないと推測される。

4) ホップ ホップは、4 件中すべてから 4~17 ppm の範囲で臭素が検出された。現在、我が国での基準値はないが、暫定基準値案には、FAO/WHO の残留基準値と同じ 400 ppm が設定されている。検出されたホップの最高値は 17 ppm で、1/23 以下であることから、特に問題になる値ではないと考える。しかし、検査総数が少ないながらも、すべての試料から検出されたことは事実であり、今後も引き続き調査が必要と考える。

今回の調査では、農作物の種類による顕著な検出傾向は見られなかった。しかし、検疫くん蒸処理をしていないと明記されている、マンダリン (1 ppm)、グレープフルーツ (2 ppm) などの試料から微量の臭素が検出される事例がみられた。これは、地殻中に含まれる天然由来の臭素が農作物中に取り込まれたことや土壌くん蒸に使用された臭化メチルによる臭素の残留が考えられる。

### 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。原産国は 25 カ国にわたり、食料のグローバル化が進んでいることが分かる。輸入農作物 183 件のうち、一番多い原産国はアメリカの 78 件で他の国を大きく引き離している。次いで、フィリピンの 20 件、中国の 15 件が続く。

アメリカ産の調査した農作物は 18 種で、特に柑橘類が多く、検出率は 21% であった。果実の項で述べたように、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、チェリー以外に殻付きくるみやネクタリンなどにも生産地での臭化メチルくん蒸の実施が義務付けられている。臭素が検出された農作物は、限定された種類でなく様々であったことから、臭化メチルくん蒸が他の植物にも幅広く行われているか、または輸入までの段階で何らかの汚染があったものと推測される。

フィリピン産の調査した農作物は亜熱帯果物のみであったが、20 件中 4 件から検出され、検出率は 20% であった。中国産の調査した農作物は穀類とライチ、ナッツ類であり、15 件中 2 件から検出され、検出率は 13% であった。フィリピンおよび中国からの農作物は、検出値がいずれも 2 ppm 以下と低く、天然にも存在することを考慮すると、フィリピンと中国では、臭化メチルを使用していないか使用頻度が

Table 3. Bromine residues by Countries

Countries	No. of Samples	No. of Positive (%)
Albania, Rep. of	1	0 ( 0.0 )
Argentina	2	0 ( 0.0 )
Australia	5	1 ( 20.0 )
Canada	2	2 ( 100.0 )
Chile	6	4 ( 66.7 )
China, Peoples Rep.	15	2 ( 13.3 )
Czech Republic	1	1 ( 100.0 )
Ecuador	4	1 ( 25.0 )
France	1	1 ( 100.0 )
Germany	5	5 ( 100.0 )
India	2	0 ( 0.0 )
Iran	5	2 ( 40.0 )
Israel	3	3 ( 100.0 )
Italy	1	0 ( 0.0 )
Korea, Rep. of	1	0 ( 0.0 )
Mexico	14	0 ( 0.0 )
New Zealand	7	4 ( 57.1 )
Peru	1	1 ( 100.0 )
Philippines	20	4 ( 20.0 )
South Africa	4	1 ( 25.0 )
Swaziland	1	1 ( 100.0 )
Thailand	2	0 ( 0.0 )
Turkey	1	0 ( 0.0 )
USA	78	21 ( 26.9 )
Viet-Nam, Rep. of	1	1 ( 100.0 )

低い、または使用量が少ないことが推測される。

その他の国では、検出率が 100% のものが複数存在したが、ほとんどは試料数が 5 件未満と少ないことから、検出率が高いという結論を出すのは早急であると考えている。今後も調査を継続してデータを蓄積し、動向を見守っていく必要がある。

今回調査した農産物の原産国の分布をみると、先進国以外の国々からも輸入されていることがわかる。オゾン層破壊物質である臭化メチルは、先進国では全廃が決まっているが（くん蒸など一部の使用目的を除く）、それ以外の国

での使用は続くことが推測される。そのため、今後も本調査を継続すると同時に、原産国での農作物の栽培方法や臭化メチルの使用状況などについても調査を行い、総合的に解析していく必要があると考える。

### ま と め

平成 15 年 4 月から平成 17 年 3 月まで東京都内で市販の輸入農作物 37 種 183 件について、残留臭素の実態調査を行った。

残留臭素が検出されたのは、183 件中 55 件であった。

食品衛生法で基準値が設定されている農作物については、基準値を超えるものはなかった。

基準値が設定されていない農作物については、ポジティブリスト制度導入における暫定基準値最終案と比較した結果、いずれも暫定基準値以下であった。

農作物の種類別による顕著な検出傾向は見られなかった。

### 文 献

- 1) 農林水産省，法律第 151 号，昭和 25 年 5 月 4 日。
- 2) 植物検疫に関する研究会報告書：農林水産省，平成 16 年 5 月。
- 3) The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer (UNEP) : <http://www.unep.org/ozone/montreal.shtml>
- 4) 結田康一：生態化学，7 (2), 3-12, 1984.
- 5) CODEX ALIMENTARIUS: Pesticide Residues in Food: <http://faostat.fao.org>
- 6) 厚生労働省，法律第 55 号，平成 15 年 5 月 30 日。
- 7) 食品に残留する農薬等に関するポジティブリスト制度における暫定基準の設定について：厚生労働省食品安全部，平成 17 年 5 月 31 日。
- 8) 農林水産省告示第 1109 号，平成 17 年 6 月 22 日。