

輸入農産物中の残留臭素実態調査

(平成24年度～平成28年度)

酒井 奈穂子^a, 小林 麻紀^a, 上條 恭子^a, 大町 勇貴^a, 森田 有香^a, 橋本 常生^a

平成24年4月から平成29年3月の5年間に都内で流通していた輸入農産物96種884作物について、残留臭素の実態調査を行った。その結果、33種118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47作物中29作物から1～40 ppmの範囲で検出された。果実では696作物中68作物から1～19 ppmの範囲で、果実加工品では111作物中11作物から1～25 ppmの範囲で、豆類では30作物中10作物から1～3 ppmの範囲で検出された。今回の調査で40 ppmと最も高い値であったあわの残留基準値は50 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

土壌病害防除と雑草防除、検疫処理として非常に有用なくん蒸剤であった臭化メチルは、1992年の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第4回締約国会合¹⁾においてオゾン層破壊物質として指定され、先進国では2005年に、開発途上国では2015年に全廃された^{2,3)}。しかしながら、検疫用途と不可欠用途の臭化メチルは規制除外され、現在でも使用が認められている⁴⁾。

日本は世界有数の農産物輸入国⁵⁾であり、市場には農産物を含め、多くの輸入食品が流通している。平成18年5月から導入されたポジティブリスト制度は10年を経過した。将来に向けて食の安全安心を確保するため、輸入食品の監視・検査体制を強化し、正確かつ適切に情報を提供することが一層重要となっている。

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24年度から28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24年4月から平成29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）96種884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：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を量り取り、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、生成した臭素誘導化体を*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96種884作物中33種118作物（検出率：13%、以下同様）から残留臭素が検出された。

1) 穀類および穀類加工品

穀類13種47作物中7種29作物（62%）から1～40 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。

あわ（もちあわ）1作物から40 ppm検出され、今回の調

^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
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

Table 1. Bromine Residues in Cereals

Commodity	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	MRLs* (ppm)
Amaranthus	2	0					
Barley[OMUGI]	2	1	USA	2	1	1	50
Corn	3	1	USA	3	1	2	80
Foxtail millet [AWA]	1	1	India	1	1	40	50
Japanese banyard millet [HIE]	2	2	China	1	1	9	50
			India	1	1	8	
Job's tear [HATOMUGI]	3	1	Thailand	3	1	2	50
Malt [BAKUGA]	22	22	Canada	6	6	1, 1, 2, 2, 3, 4	50
			France	2	2	4, 4	
			Germany	6	6	2, 3, 3, 3, 4, 5	
			United Kingdom	6	6	3, 3, 4, 4, 6, 6	
			USA	2	2	2, 5	
Millet [KIBI]	3	1	China	3	1	1	50
Oat	1	0					
Quinoa	3	0					
Rice	3	0					
Flour [KOMUGIKO]	1	0					
Rye wholemeal [RAIMUGIKO]	1	0					
Total	47	29					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

査で最も高い値を示した。基準値は50 ppmで、基準値の4/5であった。あわは雑穀⁸⁾の一種であり、調査した中には他にもアマランサス、大麦、ひえ、はとむぎ、きび、キノアが挙げられる。近年、食や健康に対する関心の高まりとともに、高い栄養価をもつ雑穀が見直されている。国内で流通している雑穀の約90%⁹⁾が輸入品であることから、これら作物の動向を注視していく必要がある。

検出率が高いものとして、麦芽が22作物中22作物(100%)から1~6 ppm検出された。いずれも基準値以下であったが、前回の報告⁶⁾同様高い検出率であった。

2) 果実

果実30種696作物中15種68作物(10%)から1~19ppm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、みかん、メロゴールド、オレンジ、スウィーティーおよびミネオラ)は175作物中16作物(9%)から1~2 ppm検出された。前報⁶⁾に比べて、検出率、検出濃度ともに減少していた。

チェリーはアメリカ産の5作物中2作物(40%)から9および11 ppm検出された。アメリカでは検疫有害動物であるコドリング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。過去の報告^{6,10)}においてもアメリカ産から4~12 ppm検出され、90%以上の検出率であった。しかし、今回の調査期間において検出率は40%と減少しており、臭化メチルくん蒸を必要としない

指定生産地で生産されたチェリーが増えてきたと推測する。

ベリー類(ビルベリー、カシス(ブラックカラント)、ブラックベリー、ブルーベリー、ラズベリーおよびいちご)は133作物中10作物(8%)から1~19 ppm検出された。検出された10作物のうち、いちごで1 ppmを検出した1作物が冷凍果実でその他9作物は生鮮果実であった。前報⁶⁾においても同様な傾向がみられた。

熱帯産果物(アボカド、バナナ、キウイ、マンゴー、パイナップルおよびパイナップル)は294作物中26作物(9%)から1~4 ppm検出された。アボカド、マンゴーおよびパイナップルからはいずれからも検出されなかった。

りんごはすべてニュージーランド産で6作物中6作物(100%)から2~3 ppm検出された。アメリカ産のチェリーと同様に、ニュージーランドにおいてもコドリングガが発生するため生産地における臭化メチルくん蒸が義務付けられている。

ざくろは7作物中4作物(57%)から2~18 ppm検出された。過去の調査において検出は認められなかったため、今後の動向に注意していきたい。

3) 果実加工品

果実加工品46種111作物中6種11作物(10%)から1~25 ppmの範囲で臭素が検出された。

乾燥果実では55作物中10作物(18%)から1~10 ppm検出された。中でも乾燥いちじくは9作物中6作物(67%)から検出され、前報⁶⁾同様高い検出率であった。前報⁶⁾では検出がみられた干しぶどうからは検出されなかった。

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	57	5	South Africa	28	1	2	30
				USA	27	4	1, 1, 1, 2	
	Lemon	44	3	USA	23	3	1, 2, 2	30
	Lime	2	0					
	Mandarin orange	3	0					
	Melogold	3	0					
	Orange	58	7	Australia	26	4	1, 1, 1, 1	30
				South Africa	6	1	2	
				USA	26	2	1, 1	
	Sweetie	7	1	Israel	6	1	2	30
Tangelo	1	0						
Stone fruit	Cherry	6	2	USA	5	2	9, 11	20
Berry	Bilberry ¹⁾	1	0	Russian Federation				
	Black currant ¹⁾	2	0					
	Blackberry ¹⁾	2	0					
	Blueberry ¹⁾	66	1	Mexico	5	1	12	20
	Raspberry ¹⁾	22	3	USA	7	3	1, 8, 8	20
	Strawberry ¹⁾	40	6	USA	15	6	1, 9, 12, 12, 14, 19	30
Sub-tropical fruit	Avocado	9	0					
	Banana	68	21	Ecuador	17	5	1, 2, 2, 2, 4	20
				Philippines	48	13	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 3	
				Thailand	3	3	3, 3, 3	
	Kiwi fruit	58	2	New Zealand	57	2	1, 1	30
	Mango ¹⁾	81	0					
	Papaya	16	0					
	Pineapple ¹⁾	62	3	Philippines	57	3	1, 1, 2	20
Other fruit	Apple	6	6	New Zealand	6	6	2, 2, 2, 2, 2, 3	20
	Grape ¹⁾	33	0					
	Litchi ¹⁾	14	0					
	Melon	22	3	Mexico	12	2	1, 1	230
				USA	10	1	1	
	Persimmon	1	0					
	Pitaya	3	1	Viet Nam	3	1	3	60
	Pomegranate [ZAKURO]	7	4	USA	7	4	2, 3, 4, 18	60
	Prune ¹⁾	1	0					
	Rambutan ¹⁾	1	0					
Total		696	68					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

1) Include the cut or frozen commodity.

缶詰では28作物中さくらんぼシロップ漬け1作物から25 ppm検出された。この試験品の測定時においては数値のバラツキが大きく、何度も再試験を行った。原因を追究すると原材料に着色料である赤色104号 (Fig 1) が明記しており、赤色104号由来の臭素元素が影響を及ぼしていると推測した。着色料そのものの均一化及び定量は困難で、原材料における残留臭素の正確な数値を導き出すことは難しい。加工品を検査する際は、原材料以外の添加物 (着色料など) の有無にも注意を払う必要がある。本試験品については加工品 (シロップ漬け) であり、着色料の影響も考

慮し参考値として報告をした。

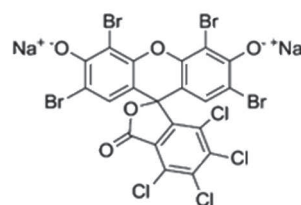


Fig.1. Structures of Red No.104 (Phloxine B)

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	Apricot	5	0					
	Banana	3	1	Thailand	1	1	4	30
	Blueberry	2	1	USA	2	1	3	30
	Cherry	1	1	USA	1	1	2	30
	Cranberry	1	0					
	Date	3	1	Iran	1	1	10	100
	Fig	9	6	Iran	4	4	2, 4, 5, 8	250
				Turkey	3	2	1, 5	
	Goli berry[KUKONOMI]	1	0					
	Grape	5	0					
	Kiwi fruit	2	0					
	Mango	8	0					
	Papaya	2	0					
	Peach	3	0					
	Pear	1	0					
	Persimmon	1	0					
	Pineapple	2	0					
	Prune	5	0					
	Strawberry	1	0					
Chip	Banana	1	0					
Canned food	Apple	1	0					
	Blueberry	3	0					
	Cherry	2	1	China	1	1	25	
	Fig	1	0					
	Mandarin orange	1	0					
	Mango	3	0					
	Peach	11	0					
	Pineapple	5	0					
	Yuzu	1	0					
Jam	Apricot	1	0					
	Blueberry	3	0					
	Raspberry	1	0					
	Strawberry	4	0					
	Fruit mix ¹⁾	1	0					
Juice	Grape	2	0					
	Grapefruit	1	0					
	Kiwi fruit	1	0					
	Lemon	1	0					
	Orange	3	0					
Other	Cranberry	2	0					
	Apple ²⁾	1	0					
	Black currant ²⁾	1	0					
	Litchi ²⁾	1	0					
	Mango	1	0					
	Passion fruit ²⁾	1	0					
	Peach ²⁾	1	0					
	Red currant ²⁾	1	0					
Total	111	11						

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

1) Raspberry and Peach, 2) Include the cut or frozen commodity.

Table 4. Bromine Residues in Bean

Commodity	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRLs* (ppm)
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	
Bean							
Coffee bean	5	0					
Garbanzo [HIYOKOMAME]	7	3	Italy	4	2	1, 2	200
			USA	3	1	2	
Green gram [RYOKUTOU]	1	1	Myanmar	1	1	3	
Green pea	3	1	Italy	1	1	2	50
Kidney bean [INGEN]	11	3	Italy	9	3	1, 1, 2	200
Lentil pea [HIRAMAME]	2	2	Italy	2	2	1, 2	200
Soybean	1	0	China	1	1	3	200
Total	30	10					

* The MRLs for pesticides in foods in Japan

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

4) 豆類

豆類7種30作物中5種10作物（33%）から1~3 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は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、食塩由来の臭素の可能性が示唆された。

2. 国別検出状況

原産国別に分類した結果をTable 5に示した。

農作物検出状況で述べたように、検疫有害動物であるコドリリングが発生する地域において、日本への輸入に際してはチェリー、殻付きくるみ、ネクタリン、すもも、りんごなどに生産地での臭化メチルくん蒸が義務付けられている。

今回調査した作物の中でアメリカ産が一番多く、柑橘類、チェリー、ベリー類、ぶどう、メロン、ザクロ、乾燥果実など37種で検出率は14%であった。

フィリピン産の作物は亜熱帯果物とその加工品8種で検出率は12%であった。ニュージーランド産の作物はりんごおよびキウイの2種で検出率は12%であった。チリ産の作物はベリー類、レモン、ぶどうなど7種で、53作物すべてから検出されなかった。前報⁶⁾ではレモンおよびオレンジから6~11 ppm検出されていたことを考慮すると、臭化メチル以外の代替法への切替えが推測される。

その他、作物数が20作物以上調査した国を含めると、オーストラリア、チリおよび南アフリカからの作物は、検出値がいずれも2 ppm以下と低く、食品中に存在する臭化物を考慮すると、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。

臭化メチルはオゾン層破壊物質として指定され、先進国では2005年に、開発途上国では2015年に全廃された。このような世界動向を受け、前報⁶⁾同様に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

Table 5. Bromine Residues by Countries

countries	No. of Samples	No. of positive
Australia	31	4
Belgium	1	0
Bolivia	1	0
Brazil	5	0
Canada	31	6
Chile	53	0
China, Peoples Rep.	51	3
Costa Rica	5	0
Denmark	4	0
Ecuador	17	5
Egypt	1	0
France	13	2
Germany	9	6
Greece	2	0
Honduras	2	0
Hungary	1	0
India	4	2
Indonesia	2	0
Iran	5	5
Israel	8	1
Italy	18	8
Jamaica	1	0
Kenya	1	0
Malaysia	1	0
Mexico	43	3
Myanmar	1	1
New Zealand	65	8
Pakistan	2	0
Peru	13	0
Philippines	133	16
Poland	3	0
Russian Federation	1	0
Serbia	7	0
South Africa	39	2
Spain	4	0
Switzerland	1	0
Taiwan	5	0
Tanzania	1	0
Thailand	45	5
Turkey	11	2
Uganda	1	0
United Kingdom	7	6
USA	222	32
Viet-Nam, Rep. of	13	1

め、果実のみの検出率で比較すると、平成24年度12%、平成25年度5%、平成26年度12%、平成27年度11%、平成28年度9%とこの5年間は10%前後で推移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24年4月から平成28年3月の5年間に都内で流通していた輸入農産物96種884作物について、残留臭素の実態調査を行った。

その結果、33種118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47作物中29作物から1~40 ppmの範囲で検出された。果実では696作物中68作物から1~19 ppmの範囲で、果実加工品では111作物中11作物から1~25 ppmの範囲で、豆類では30作物中10作物から1~3 ppmの範囲で検出された。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24年度からの果実における臭素検出率を比較すると、この5年間は10%前後で推移していることがわかった。

文 献

- 1) The Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer (UNEP) :
http://montreal-protocol.org/new_site/en/index.php
(2017年8月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性ある.)
- 2) 川上房男: 植物防疫, **53**(9), 22-27, 1999.
- 3) 西 和文: 野菜茶業研究集報, **3**, 35-41, 2006.
- 4) 楯谷昭夫: 植物防疫, **70**(3), 195-199, 2016.
- 5) 農林水産省: 日本の食料自給率
http://www.maff.go.jp/j/zyukyu/zikyu_ritu/012.html
(2017年8月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性ある.)
- 6) 酒井奈穂子, 橋本常生, 牛山慶子, 他: 東京健安研セ年報, **63**, 237-243, 2012.
- 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) 日本雑穀協会:
http://www.zakkoku.jp/index.php?pg=about_millet
(2017年8月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性ある.)
- 9) 食糧需給表 (平成28年度) :
<http://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/zyukyu/index.html>
(2017年8月24日現在, なお本URLは変更または抹消の可能性ある.)
- 10) 八巻ゆみこ, 橋本常生, 笹本剛生, 他: 東京健安研セ年報, **56**, 205-209, 2005.

**Survey of Bromine Residues in Imported Crops
(April 2012–March 2017)**

Naoko SAKAI^a, Maki KOBAYASHI^a, Kyoko KAMIJYO^a, Yuki OHMACHI^a,
Yuka MORITA^a, and Tsuneo HASHIMOTO^a

Bromine residues were investigated in 884 samples from 96 imported crop species in Tokyo market for six years from April 2012 to March 2017. As a result, bromine residues were detected in 118 samples from 33 species. In cereals and cereal products, they were detected in the range 1–40 ppm in 29 out of 47 samples. In fruits, they were detected in the range 1–19 ppm in 68 out of 696 samples. In fruit products, they were detected in the range 1–25 ppm in 11 out of 111 samples. In beans, they were detected in the range 1–3 ppm in 10 out of 30 samples. The maximum residue limit (MRL) of foxtail millet was 50 ppm and the highest value in the investigation was 40 ppm. Residues of these pesticides on crops were at levels lower than the MRLs 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

