

輸入農産物中の残留臭素実態調査（平成29年度～令和3年度）

酒井 奈穂子^a, 小林 麻紀^b, 大町 勇貴^b, 森田 有香^b, 大塚 健治^c, 横山 知子^b

平成29年4月から令和4年3月の5年間に東京都内で流通していた輸入農産物75種914作物について、残留臭素の実態調査を行った。その結果、30種136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80作物中43作物から1～18 ppmの範囲で検出された。果実では688作物中57作物から1～11 ppmの範囲で、果実加工品では96作物中14作物から1～21 ppmの範囲で、豆類では50作物中22作物から1～2 ppmの範囲で検出された。今回の調査で21 ppmと最も高い値であったドライいちじくの残留基準値は250 ppmであり、その他いずれの作物においても食品衛生法の残留基準値を超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，GC-ECD

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年に開催された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。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^{2,4)}。

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。東京都では，東京都食品安全条例⁶⁾を制定し，社会情勢の変化に的確に対応しながら，生産から消費に至る段階で，関係部局と連携を図り，食の安全・安心の確保に関する施策を推進している。

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⁷⁾。本稿では，平成29年度から令和3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29年4月から令和4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）76種914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（富士フィルム和光純薬（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℃（1 min）－（10℃/min）－200℃（10 min），
注入口温度：200℃，検出器温度：300℃，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⁸⁾に準拠し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1 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。

結果および考察

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75種914作物中30種136作物（検出率：15%，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12種80作物中7種43作物（54%）から1～18 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。

麦芽が14作物中14作物（100%）から1～5 ppm検出され

^a 東京都健康安全研究センター食品化学部食品成分研究科
169-0073 東京都新宿区百人町3-24-1

^b 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

^c 東京都健康安全研究センター食品化学部食品添加物研究科

Table 1. Bromine Residues in Cereals

Sample	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRL* (ppm)
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	
Amaranthus	6	0					
Barley [OMUGI]	8	8	Australia	1	1	1	50
			Canada	1	1	6	50
			New Zealand	1	1	5	
			USA	5	5	1, 3, 3, 3, 4	
Buckwheat [SOBA]	3	0					
Corn	11	4	France	2	1	2	80
			USA	8	3	5, 5, 6	
Foxtail millet [AWA]	2	0					
Malt [BAKUGA]	14	14	Canada	4	4	1, 1, 3, 3	50
			Germany	4	4	2, 2, 2, 3	
			United Kingdom	6	6	3, 3, 3, 4, 4, 5	
Millet [KIBI]	4	3	USA	3	3	4, 5, 5	50
Oat (Oatmeal)	7	4	Australia	1	1	18	
			USA	3	3	1, 2, 2	
Quinoa	19	8	Bolivia	3	2	2, 2	50
			Peru	16	6	1, 1, 1, 1, 2, 2	
Rice	3	0					
Wildrice	1	0					
Rye (Rye Flake)	2	2	Germany	2	2	1, 3	50
Total	80	43					

* The Maximum Residue Limit (MRL)

た。いずれも基準値以下であったが、前回の報告⁷⁾同様に高い検出率であった。

オーツ麦はすべてオートミールで7作物中4作物（57%）から1～18 ppm検出された。オートミールは食物繊維や鉄分などのミネラルが白米、パンよりも豊富で、手軽に食べられる健康食として若年層を中心に注目され、流通量が増えている⁹⁾。オーツ麦を含め健康食として関心の高い雑穀は、基準値に対して低濃度ではあるが検出率が高い作物も見られた。これらの作物の今後の動向に注視していく必要がある。

2) 果実

果実26種688作物中15種57作物（8%）から1～11 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、みかん、オレンジおよびスウィーティー）は168作物中12作物（7%）からいずれも1 ppm検出された。検出率、検出濃度ともに前報⁷⁾と同様の値を示した。

チェリーは12作物中2作物（17%）から5 および7 ppm検出され、いずれもアメリカ産であった。アメリカでは検疫有害動物であるコドリ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。しかし、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^{10,11)}においてはアメリカ産から4～12 ppm検出され、90%以上の検出率であった。その後、前報⁷⁾では検出率は40%となり、今回の調査期間においては50%と推移した。このことから、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の輸入割合が増加していると推測する。

ベリー類（ブラックベリー、ブルーベリー、クランベリー、ラズベリーおよびいちご）は102作物中4作物（4%）から1～10 ppm検出された。検出された4作物のうち3作物は生鮮果実であり、ラズベリーで10 ppmを検出した2作物は同日に搬入された別ロット品であった。

熱帯産果物（アボカド、バナナ、キウィー、マンゴー、パパイヤおよびパイナップル）は313作物中31作物（10%）から1～11 ppm検出された。前報⁷⁾同様、アボカド、マンゴーおよびパパイヤからは検出されなかった。

りんごはすべてニュージーランド産で3作物中3作物（100%）から2 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。

Table 2. Bromine Residues in Fruits

	Sample	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRL** (ppm)
				Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	
Citrus fruit	Grapefruit	64	8	Israel	1	1	1	30
				South Africa	32	5	1, 1, 1, 1, 1	
				USA	20	2	1, 1	
	Lemon	31	1	Spain	4	1	1	30
	Lime	4	0					
	Mandarin orange	6	0					
	Orange	59	3	Australia	31	3	1, 1, 1	30
	Sweetie	4	0					
Stone fruit	Cherry*	12	2	USA	4	2	5, 7	20
Berry	Blackberry*	1	0					
	Blueberry*	56	1	Chile	4	1	1	
	Cranberry	1	0					
	Raspberry*	17	2	USA	2	2	10, 10	20
	Strawberry*	27	1	Chile	4	1	2	30
Sub-tropical fruit	Avocado	5	0					
	Banana	88	25	Ecuador	26	3	1, 1, 4	20
				Philippines	60	21	1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 2, 4	
				Viet-Nam	1	1	2	
	Kiwi fruit*	56	5	New Zealand	51	4	1, 1, 1, 11	30
			USA	3	1	1		
	Mango*	51	0					
	Papaya	15	0					
	Pineapple*	98	1	Taiwan	1	1	10	20
	Other fruit	Acerola*	2	1	Viet-Nam	2	1	1
Apple		3	3	New Zealand	3	3	2, 2, 2	20
Grape*		56	0					
Litchi*		7	0					
Melon*		22	2	Honduras	1	1	1	230
				Mexico	16	1	1	
Pitaya		1	1	Viet-Nam	1	1	2	60
Pomegranate [ZAKURO]		1	1	USA	1	1	1	60
Prune*		1	0					
Total	688	57						

* Include the cut or frozen commodity.

** The Maximum Residue Limit (MRL)

3) 果実加工品

果実加工品31種96作物中4種14作物（15%）から1～21 ppmの範囲で臭素が検出された。

乾燥果実では58作物中14作物（24%）から1～21 ppm検出された。中でも乾燥いちじくは9作物中7作物（78%）から検出され、前報⁷⁾同様高い検出率であった。

缶詰、ジュースおよびその他（ピューレおよびソース）

からは検出されなかった.

4) 豆類

豆類6種50作物中4種22作物（44％）から1～2 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、食塩由来の臭素の可能性が示唆された。

Table 3. Bromine Residues in Fruit products

	Sample	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples			MRL** (ppm)
				Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)
Dried fruit	Apple	1	0				
	Apricot	5	2	Turkey	4	2	3, 8
	Banana	1	1	Thailand	1	1	2
	Cranberry	2	0				
	Date	5	4	Iran	1	1	7
				Saudi Arabia	1	1	2
				Tunisia	1	1	1
				Turkey	1	1	2
	Fig	9	7	Turkey	9	7	2, 3, 4, 6, 9 10, 21
	Grape	18	0				
	Mango	2	0				
	Nectarine	1	0				
	Peach	2	0				
	Pineapple	2	0				
	Prune	10	0				
Canned food	Blueberry	1	0				
	Cherry	1	0				
	Mandarin orange	4	0				
	Mango	2	0				
	Peach	9	0				
	Pear	1	0				
	Pineapple	3	0				
	Strawberry	1	0				
Juice	Apple	3	0				
	Grapefruit	1	0				
	Kiwi fruit	1	0				
	Orange	2	0				
Other	Acai*	1	0				
	Apple	3	0				
	Banana*	1	0				
	Blackberry*	1	0				
	Cranberry	1	0				
	Mango*	1	0				
	Passion fruit*	1	0				
Total		96	14				

* Include the cut or frozen commodity.

** The Maximum Residue Limit (MRL)

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ンガ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クン蒸が義務付けられている。

今回調査した作物の原産国のうちアメリカ産が一番多く、柑橘類、チェリー、ベリー類、ぶどう、パパイヤ、ザクロおよび乾燥果実など33種178作物で検出率は12%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156作物で検出率は13%であった。チリ産の作物はベリー類、レ

Table 4. Bromine Residues in Beans

Sample	No. of Sample	No. of positive	Positive Samples				MRL* (ppm)
			Country	No. of Sample	No. of positive	Residue (ppm)	
Bean							
Cowpea [SASAGE]	2	0					
Garbanzo [HIYOKOMAME]	13	9	France	2	1	1	200
			Italy	10	8	1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 2	
Green pea	3	2	Italy	2	2	1, 2	50
Kidney bean [INGEN]	26	9	Italy	23	9	1, 1, 1, 1, 2, 2, 2, 2, 2	200
Lentil pea [RENZUMAME]	2	2	Italy	2	2	1, 2	200
Soybean	4	0					
Total	50	22					

* The Maximum Residue Limit (MRL)

Table 5. Bromine Residues by Countries

Country	No. of Samples	No. of positive
Australia	51	5
Bolivia	3	2
Brazil	8	0
Canada	31	5
Chile	60	2
China, Peoples Rep.	48	0
Colombia	1	0
Costa Rica	5	0
Ecuador	26	3
France	10	2
Germany	6	6
Honduras	1	1
Hungary	3	0
India	1	0
Indonesia	4	0
Iran	1	1
Ireland	1	0
Israel	3	1
Italy	39	21
Latvia	1	0
Mexico	53	1
Morocco	4	0
New Zealand	57	8
Pakistan	1	1
Peru	28	6
Philippines	156	21
Saudi Arabia	1	1
Serbia	4	0
South Africa	38	5
Spain	5	1
Taiwan	4	1
Thailand	25	1
Tunisia	1	1
Turkey	27	9
United Arab Emirates	1	0
United Kingdom	7	6
USA	178	22
Viet-Nam, Rep. of	21	3

モン、ぶどうなど7種60作物で検出率は3%であり、作物のおよそ半数を冷凍果実が占めていた。ニュージーランド産の作物はりんごおよびキウイなど5種57作物で検出率は14%であった。

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⁷⁾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め、果実のみの検出率で比較すると、平成28年度9%、平成29年度8%、平成30年度8%、平成31年度8%、令和2年度10%、令和3年度9%とこの5年間は8~10%の範囲であることがわかった。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29年4月から令和4年3月の5年間に都内で流通していた輸入農産物75種914作物について、残留臭素の実態調査を行った。

その結果、30種136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80作物中43作物から1~18 ppmの範囲で検出された。果実では688作物中57作物から1~11 ppmの範囲で、果実加工品では96作物中14作物から1~21 ppmの範囲で、豆類では50作物中22作物から1~2 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29年度以降の果実における臭素検出率を比較すると、この5年間は8~10%の範囲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) :
<https://ozone.unep.org/treaties/montreal-protocol>
(2022年10月6日現在。なお本URLは変更または抹消

- の可能性がある)
- 2) 川上房男：植物防疫，**53**, 364–369, 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**, 195–198, 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
(2022年10月6日現在．なお本URLは変更または抹消の可能性がある)
 - 6) 東京都食品安全条例，平成16年3月31日，東京都条例第67号，令和2年6月17日改正.
 - 7) 酒井奈穂子，小林麻紀，上條恭子，他：東京健安研セ
年報，**68**, 213–219, 2017.
 - 8) 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），平成17年1月24日.
 - 9) 日本食糧新聞，2022年3月28日付，朝刊，「オートミ
ール市場 100億円規模に成長 さらに拡大見通し」
 - 10) 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.
 - 11) 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 2017–March 2022)

Naoko SAKAI^a, Maki KOBAYASHI^a, Yuki OHMACHI^a, Yuka MORITA^a, Kenji OTSUKA^a, and Tomoko YOKOYAMA^a

Bromine residues were investigated in 914 samples collected from 75 imported crop species in Tokyo market from April 2017 to March 2022. Bromine residue was detected in 137 samples from 30 crop species. In cereal and cereal products, it was detected in the range of 1–18 ppm from 43 of the 80 samples. In fruits, it was detected in the range of 1–11 ppm in 57 of the 688 samples. In fruit products, it was detected in the range of 1–21 ppm from 14 of the 96 samples. In beans, it was detected in the range of 1–2 ppm from 22 of the 50 samples. The maximum residue limits (MRL) of dried fig was 250 ppm and the highest value in the investigation was 21 ppm. Residues of these pesticides on crops were at levels 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