

平成28年度植物検疫に係る臭化メチル
くん蒸の代替薬剤開発委託事業

ヨウ化メチル登録データ整備及び
投薬機開発委託試験報告書

平成29年2月

一般社団法人日本くん蒸技術協会

目次

添付資料	2
事業の実施について	4
1. 目的	4
2. 事業の内容	4
3. 事業の実施期間	4
4. 検討委員会	4
I 薬効試験	6
1. 目的	6
2. 材料及び方法	6
3. 結果及び考察	8
II 薬害試験	11
1. 目的	11
2. 材料及び方法	11
3. 結果及び考察	13
III 残留傾向調査（非 GLP）	20
1. 目的	20
2. 材料及び方法	20
3. 試料の分析	20
4. 結果及び考察	21
IV 残留調査（GLP）	24
1. 目的	24
2. 供試作物及びくん蒸条件	24
3. 作物残留分析	24
4. 結果及び考察	25
V ヨウ化メチル投薬機性能確認試験	28
1. 目的	28
2. 調査対象	28
3. くん蒸条件	29
VI 要約	33
1. 薬効試験	33
2. 薬害試験	33
3. 残留傾向調査及び残留調査	33
4. ヨウ化メチル投薬機の性能確認試験	34
VII 検討委員会における審議、確認	35

添付資料

- 別添 1 平成28年度植物検疫に係る臭化メチルくん蒸の代替薬剤開発委託事業
(ヨウ化メチル登録データ整備及び投薬機開発)仕様書
- 別添 2 委託事業試験計画書
- 別添 3 検討委員会委員
- 別添 4 残留傾向調査(非GLP)作物残留報告書
 - 4-1 ヨウ化メチル(くん蒸剤)かぼちゃにおける作物残留分析報告書
試験番号:4-16-033
 - 4-2 ヨウ化メチル(くん蒸剤)ブロッコリーにおける作物残留分析報告書
試験番号:4-16-034
- 別添 5 残留調査(GLP)最終報告書
 - 5-1 ヨウ化メチル(くん蒸剤)かぼちゃにおける作物残留試験
試験番号:4-16-035
 - 5-2 ヨウ化メチル(くん蒸剤)ブロッコリーにおける作物残留試験
試験番号:4-16-036
- 別添 6 ヨウ化メチル投薬機設計依頼書(一般社団法人日本くん蒸技術協会)
- 別添 7 ヨウ化メチル投薬機設計図面(山内企画)
- 別添 8 ヨウ化メチル投薬機製作依頼書(一般社団法人日本くん蒸技術協会)
- 別添 9 ヨウ化メチル投薬機製作検査報告書(デゲシュ・ジャパン株式会社)
- 別添10 沃化メチル投薬機1型 廃棄報告書
- 別添11 関係野帳
 - 11-1 薬効試験
 - 11-1-1 かぼちゃくん蒸データシート
 - 11-1-2 かぼちゃ薬効調査
 - 11-1-3 ブロッコリーくん蒸データシート
 - 11-1-4 ブロッコリー薬効調査
 - 11-2 薬害試験
 - 11-2-1 かぼちゃくん蒸データシート
 - 11-2-2 かぼちゃ薬害調査
 - 11-2-3 ブロッコリーくん蒸データシート
 - 11-2-4 ブロッコリー薬害調査
 - 11-3 残留傾向調査(非GLP)
 - 11-3-1 かぼちゃくん蒸データシート
 - 11-3-2 かぼちゃ残留調査
 - 11-3-3 ブロッコリーくん蒸データシート
 - 11-3-4 ブロッコリー残留調査
 - 11-4 残留調査(GLP)
 - 11-4-1 かぼちゃくん蒸データシート
 - 11-4-2 かぼちゃ残留調査(GLP)
 - 11-4-3 ブロッコリーくん蒸データシート

11-4-4 ブロッコリー残留調査 (GLP)

11-5 ヨウ化メチル投薬機性能確認試験

11-5-1 ヨウ化メチル投薬機性能確認試験くん蒸データシート

別添12 試験状況写真

- I-1 薬効試験 (オオタバコガ)
- I-2 薬効試験 (トマトハモグリバエ)
- I-3 薬効試験 (使用器材)
- I-4 薬効試験 (くん蒸作業)
- II-1 薬害試験 (供試作物)
- II-2 薬害試験 かぼちゃ (メキシコ①～③)
- II-3 薬害試験 かぼちゃ (鹿児島産①～③)
- II-4 薬害試験 かぼちゃ (北海道産①～③)
- II-5 薬害試験 ブロッコリー (山形産①～③)
- II-6 薬害試験 ブロッコリー (香川産①～③)
- II-7 薬害試験 ブロッコリー (愛知産①～③)
- II-8 薬害試験 かぼちゃ、ブロッコリーの障害
- II-9 薬害試験 かぼちゃ食味試験①～②
- II-10 薬害試験 ブロッコリー食味試験
- III-1 残留傾向調査 (非 GLP)
- IV-1 残留調査 (GLP) かぼちゃ
- IV-2 残留調査 (GLP) ブロッコリー
- V-1 ヨウ化メチル投薬機性能確認試験①～③

事業の実施について

1. 目的

植物検疫くん蒸剤である臭化メチルについては、オゾン層破壊物質として使用が制限されていることに加え、今後、農薬としての残留基準値等の見直しが予定されており、一部の植物で使用できなくなる可能性がある。

現在、植物の輸入検査において、検疫有害動物が発見された場合には、多くの場合において臭化メチルなどのくん蒸剤を用いて消毒がおこなわれた後、輸入が認められているが、臭化メチルが使用できなくなると、検疫有害動物が発見された場合、当該植物は消毒できず廃棄又は返送となり、物流に影響を及ぼすことになる。

こうしたことから、国民に対する食料の安定的な供給を確保する観点から、臭化メチルの代替薬剤として既に農薬登録されているヨウ化メチルが使用できるよう、ヨウ化メチルの農薬登録に対象作物を追加するために必要な試験を早急を実施することが求められている。

このため、ヨウ化メチルについて、対象作物を追加するために必要な試験を実施し、データ整備を行うとともに、くん蒸倉庫でヨウ化メチルを使用するために必要な投薬機を開発することを目的として、本事業を実施する。

2. 事業の内容

(1) ヨウ化メチルの農薬登録に対象植物を追加するために必要な試験実施及びデータの整備

対象植物及び対象害虫に対しヨウ化メチルくん蒸による薬効試験、薬害試験、作物残留試験を実施し、データ整備を行う。

(2) ヨウ化メチル投薬機開発

以下の性能を満たす機器を設計、試作し、くん蒸倉庫において性能を確認する。

- ① 実際に使用が想定されるくん蒸倉庫において、(1)の試験結果に基づく条件(薬量、温度)で、ヨウ化メチルを気化して投薬することが可能である。
- ② ヨウ化メチルの既存の運搬容器は、国内産クリ種子を小規模な倉庫(20 m³)でくん蒸する際に利用することを想定したボトル容器(250g)であるが、植物検疫では大規模なくん蒸倉庫(1,000 ~ 2,000 m³)で利用することを想定していることから、既存のくん蒸剤と同様にガスボンベとし、移動可能でボンベ接続が可能であること。
なお、製造コストを抑制し実用化を促進するため、既存の植物検疫くん蒸剤(臭化メチル等)の投薬機と同様な構造が利用できないか検討した上で設計、試作する。

3. 事業の実施期間

平成28年7月22日から平成29年3月16日まで。

4. 検討委員会

事業を進めるに当たり、害虫の殺虫や植物のくん蒸等に関する業務について知見を有する外部機関の専門家、消費・安全局植物防疫課等からなる検討委員会を設置し、試験の実施方法、試験結果の妥当性等についての検討を行った。

① 委員

◎森田 利夫（前一般財団法人残留農薬研究所常務理事）

中北 宏（元食品総合研究所監事）

三代 浩二（国立研究開発法人農業・食品産業技術研究機構果樹茶業研究部門生産・流通研究領域 虫害ユニット）

（敬称略。◎は委員長）

② 開催実績

（ア）第1回検討委員会

・日 時：平成28年8月22日（月）14：00～17：00

・場 所：台東区民センター会議室
東京都台東区台東1-25-5

・概 要：日くん協が作成した事業実施計画書案について検討した。

（イ）第2回検討委員会

・日 時：平成29年2月15日（水）14：00～16：00

・場 所：台東区民センター会議室
東京都台東区台東1-25-5

・概 要：日くん協から事業の実施概要及び各試験結果について説明し、その内容について検討を行い、報告書の取りまとめ等について検討した。

I 薬効試験

1. 目的

ヨウ化メチルを用いた殺虫試験を実施し、薬効を確認する。

2. 材料及び方法

1) 供試作物、害虫の種類及びくん蒸条件

供試作物（産地）、害虫の種類（態）及びくん蒸条件は表1、また、供試作物の商品名、使用数量、購入先及び購入日は表2のとおりである。

表1 薬効試験における供試害虫、供試作物、産地及びくん蒸条件

害虫名及び供試作物	害虫の態	産地	処理	薬量 g/m ³	温度 ℃	くん蒸時間 hr	収容比 t/m ³
オオタバコガ (<i>Helicoverpa armigera</i>) かぼちゃ* (<i>Cucurbita maxima</i>)	老熟 幼虫	北海道 鹿児島 メキシコ	くん蒸区	48	10	3	0.1
			無処理区	—	10	—	—
トマトハモグリバエ (<i>Liriomyza sativae</i>) ブロッコリー (<i>Brassica oleracea var. italica</i>)	幼虫	アメリカ 山形 香川	くん蒸区	48	15	3	0.1
			無処理区	—	15	—	—

*種類は西洋かぼちゃ

表2 薬効試験における作物の商品名、使用数量、購入月日、購入先

作物名	産地	商品名	くん蒸 回数	くん蒸箱 容積(%)	1個当たり 重量(g)	使用個数 (個)	購入先	購入日
かぼちゃ	北海道 (富良野)	栗ゆたか	2	100	2,000	5	北海道(商店)	9/20
	鹿児島 (南さつま)	えびす南瓜	1	30	1,200	3	鹿児島(JA)	12/9
	メキシコ	—	1	30	1,200	3	横浜(市場)	12/12
ブロッコリー	アメリカ	—	2	30	260	12	横浜(市場)	9/1
	山形(天童)	—	2	30	340	9	山形(商店)	10/14
	香川	—	2	30	430	7	横浜(市場)	12/1

かぼちゃは、購入後試験前日まで10℃、ブロッコリーは試験日まで5℃（ブロッコリーは切り口を氷水に浸し、発泡スチロールに収容）に保管した。

オオタバコガは、横浜植物防疫所調査研究部が態別にヨウ化メチルクん蒸に対する感受性を調査した結果、老熟幼虫が最も耐性であったことから老熟幼虫を供試虫とした。オオタバコガの老熟幼虫は、かぼちゃ果実の表面や表面近くを食入する害虫であるが、好適寄主ではなく、必要十分な数を確保することが困難であることから、専用の人工飼料（インセクタ LFS：日本農産工業(株)製）で老熟幼虫まで飼育し、かぼちゃと共に供試した。飼育

条件は、25℃、60%RH、16L:8D で、横浜植物防疫所調査研究部が飼育したもの、又は住化テクノサービス（株）から2齢幼虫を購入後、同様に当協会が老熟幼虫まで飼育したものを小型プラスチック容器（95×64×47mm）にインセクタ LFS 約10g と共に10頭ずつ入れ、くん蒸前日から温度馴化させた。

トマトハモグリバエは、横浜植物防疫所調査研究部が態別にヨウ化メチルくん蒸に対する感受性を調査した結果、幼虫が最も耐性であったことから幼虫を供試虫とした。トマトハモグリバエは、ブロッコリーなどの葉や茎の表面に寄生し、表皮のみを残して表皮近くの組織を摂食する線状潜孔型の潜葉害虫であるが、ブロッコリーの可食部分に寄生させて一定数の幼虫を確保することが困難であることから、トマトハモグリバエの好適寄主であるインゲン苗で飼育し、インゲン葉に寄生した状態（乾燥しない状態）でブロッコリーと共にくん蒸する方法で行った。飼育条件は、25℃、60%RH、16L:8D で、横浜植物防疫所調査研究部が飼育したものを沓紙の敷いたプラスチックシャーレに幼虫の寄生したインゲン葉（1枚）を入れて湿らせ、さらに葉柄を湿らせた脱脂綿で包んだ。その後、顕微鏡下で寄生頭数を確認し、寄生部位近くに赤マジックでマーキングし、くん蒸前日から温度馴化させた。

ヨウ化メチルは、井筒屋化学産業（株）の商品名ヨーカヒューム（ヨウ化メチル含有量99%）250g ボトルを褐色バイアルビンに詰め替えたものを使用した。

2) くん蒸

くん蒸は、当協会出田町調査室の温度調整付きのくん蒸室2室（10℃及び15℃に調整）内の小型の亚克力製くん蒸箱（ガス攪拌装置、ガス投入、測定、排気及び温度測定孔付き）を使用して行った。

かぼちゃは、100ℓのくん蒸箱（500×400×500mm）2台又は30ℓのくん蒸箱（260×260×450mm）1台に収容し、オオタバコガ老熟幼虫を入れた容器をかぼちゃ近くに配置した。また、ブロッコリーは30ℓのくん蒸箱（260×260×450mm）2台に収容し、インゲン葉を入れたシャーレをブロッコリーの近くに配置した。

ヨウ化メチルの投薬は、バイアルビン内の薬液を専用のシリンジで液体のまま採取し、くん蒸箱内の気化用装置に投入して気化させた。気化に1～3分要した。投薬後はガス循環装置を使用してガス濃度を均一化した。くん蒸中は攪拌装置を運転した。ガス濃度はガスクロマトグラフ（FID 検出器付：㈱島津製作所）又は北川式ガス検知器（光明理化学工業㈱：ヨウ化メチル用検知管176UH）を使用して測定した。くん蒸中の温度は、自動温度記録計（㈱チノー、センサー：測温抵抗体）で測定した。ガス濃度及び温度は投薬15分、30分、1時間、2時間及び3時間後に測定した。くん蒸終了後は排気装置を使用して1時間排気した。無処理区は処理区と同様の方法で保管した。

3) くん蒸後の供試虫の保管

くん蒸終了後、オオタバコガは新しい人工飼料と入れ替え、トマトハモグリバエの寄生したインゲン葉は、乾燥しないように水分を補給してシャーレに蓋をし、それぞれ金属製メッシュを貼り付けた通気口付のプラスチック容器（270×200×90mm）に入れ、25℃に保管した。無処理区についても同様に保管した。

4) 効果判定

オオタバコガは目視及び顕微鏡下で動きの有無、変色、変形等をくん蒸後1～4日の

間に2回調査した。トマトハモグリバエは顕微鏡下で、動きの有無、変色、変形等をくん蒸1～4日の間に2回調査した。

3. 結果及び考察

1) くん蒸中のガス濃度

オオタバコガ老熟幼虫をかぼちゃと共に48g/m³、10℃、3時間、収容比0.1t/m³の条件でヨウ化メチルクん蒸したときのガス濃度は、図1のとおりである。また、トマトハモグリバエ幼虫をブロッコリーと共に48g/m³、15℃、3時間、収容比0.1t/m³の条件でヨウ化メチルクん蒸したときのガス濃度は、図2のとおりである。

ブロッコリーは、かぼちゃと比較してガス濃度が低く推移した。3時間後のガス濃度がかぼちゃでは40mg/l以上であったのに対し、ブロッコリーでは30mg/l以下となり、ガスの収着性が高かった。また、かぼちゃの中では、北海道産でガス濃度が高かったが、かぼちゃが大きく表面積が少ないことによるものと考えられる。

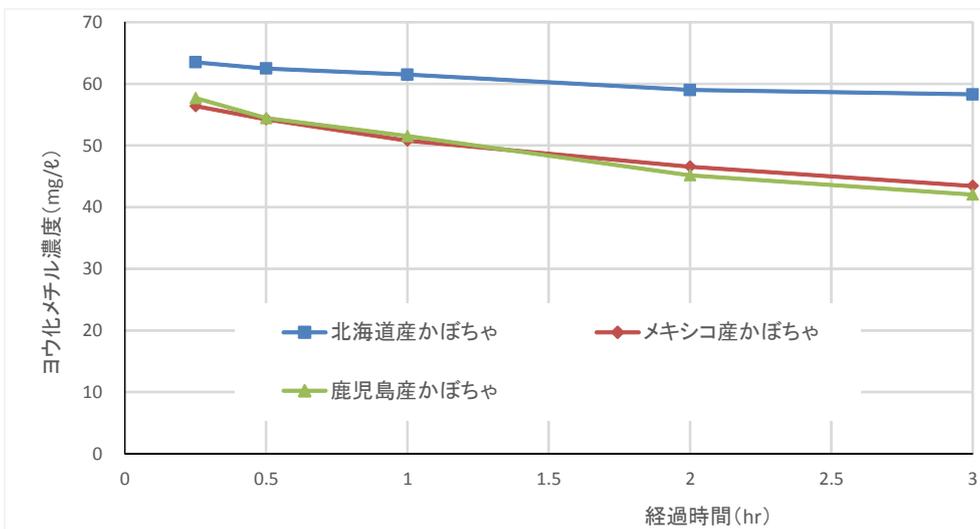


図1 オオタバコガ老熟幼虫をかぼちゃと共に48g/m³、3時間、10℃、収容比0.1t/m³でヨウ化メチルクん蒸したときのガス濃度経時変化(平均値)

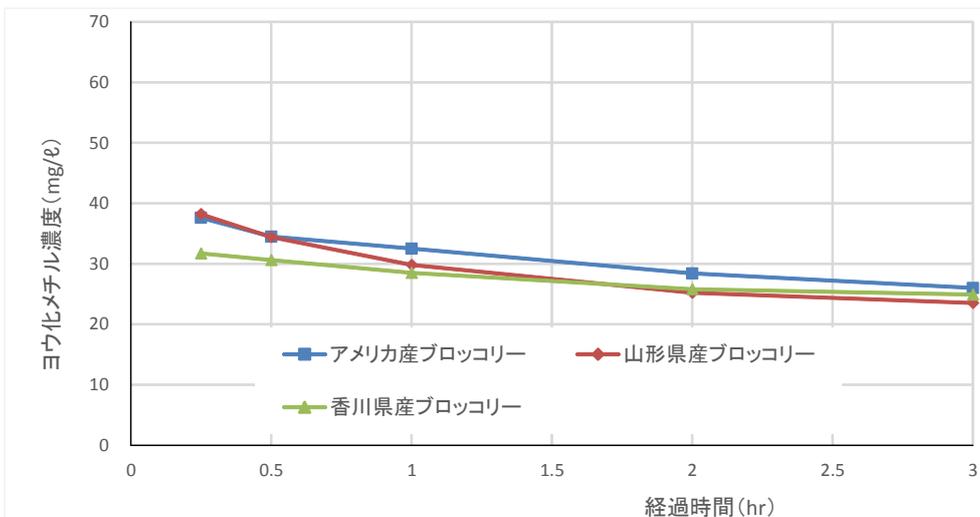


図2 トマトハモグリバエ幼虫をブロッコリーと共に48g/m³、3時間、15℃、収容比0.1t/m³でヨウ化メチルクん蒸したときのガス濃度経時変化(平均値)

2) 殺虫効果

オオタバコガ老熟幼虫の殺虫効果は、表3及び表4のとおりである。

北海道産かぼちゃでは、2反復合計で120頭の老熟幼虫を供試したが、いずれも1回目（1日後）の調査で100%殺虫された。無処理区では死虫は認められなかった。鹿児島産及びメキシコ産かぼちゃでは、それぞれ109頭及び110頭をくん蒸したが、1回目（3日後）の調査でいずれも100%殺虫された。無処理区では、それぞれ1頭の自然死虫があった。オオタバコガ老熟幼虫は、設定されヨウ化メチルくん蒸条件において、かぼちゃ3産地（109～120頭）合計339頭が完全殺虫され、殺虫効果は非常に高いことが確認された。

トマトハモグリバエ幼虫の殺虫効果は、表5及び表6のとおりである。

アメリカ産ブロッコリーは、2反復合計で149頭のトマトハモグリバエ幼虫を供試したが、いずれも1回目（1日後）の調査で100%殺虫された。無処理区では1頭の自然死虫があった。山形産及び香川産ブロッコリーでは、それぞれ122頭（2反復合計）及び57頭（2反復合計）をくん蒸したが、1回目（1日後）の調査でいずれも100%殺虫された。無処理区では、山形産ブロッコリーで3頭（3日後で4頭）の自然死虫があった。トマトハモグリバエ幼虫は設定されたヨウ化メチルくん蒸条件において、3産地（1産地当たり57～149頭）合計328頭が完全に殺虫され、殺虫効果は非常に高いことが確認された。

表3 オオタバコガ老熟幼虫を北海道産かぼちゃと共に48g/m³、10°C、3時間、0.1t/m³の条件でヨウ化メチルくん蒸したときの殺虫効果

作物名	産地	くん蒸 月日	処理	反復	供試数 (頭)	1日後(9/7)		2日後(9/8)	
						死虫 (頭)	殺虫率 (%)	死虫 (頭)	殺虫率 (%)
かぼちゃ (栗ゆたか)	北海道	9/6	くん蒸区	1	60	60	100	60	100
				2	60	60	100	60	100
				無処理区	1、2	50	0	0.0	0

表4 オオタバコガ老熟幼虫を鹿児島産及びメキシコ産かぼちゃと共に48g/m³、10°C、3時間、0.1t/m³の条件でヨウ化メチルくん蒸したときの殺虫効果

作物名	産地	くん蒸 月日	処理	反復	供試数 (頭)	3日後(12/19)		4日後(12/20)	
						死虫 (頭)	殺虫率 (%)	死虫 (頭)	殺虫率 (%)
かぼちゃ (えびす南瓜)	鹿児島	12/16	くん蒸区	1	109	109	100	109	100
			無処理区	1	49	1	2.0	1	2.0
かぼちゃ	メキシコ	12/16	くん蒸区	1	110	110	100	60	100
			無処理区	1	48	1	2.1	1	2.1

表5 トマトハモグリバエ幼虫をアメリカ産ブロッコリーと共に48g/m³、15°C、3時間、0.1t/m³の条件でヨウ化メチルくん蒸したときの殺虫効果

作物名	産地	くん蒸月日	処理	反復	供試数(頭)	1日後(10/7)		3日後(10/9)	
						死虫(頭)	殺虫率(%)	死虫(頭)	殺虫率(%)
ブロッコリー	アメリカ	10/6	くん蒸区	1	70	70	100	70	100
				2	79	79	100	79	100
			無処理区	1、2	81	1	1.2	1	1.2

表6 トマトハモグリバエ幼虫を山形及び香川産ブロッコリーと共に48g/m³、15°C、3時間、0.1t/m³の条件でヨウ化メチルくん蒸したときの殺虫効果

作物名	産地	くん蒸月日	処理	反復	供試数(頭)	1日後		2日後	
						死虫(頭)	殺虫率(%)	死虫(頭)	殺虫率(%)
ブロッコリー	山形	10/25	くん蒸区	1	51	51	100	51	100
				無処理区	1	31	2	6.5	2
		10/26	くん蒸区	2	71	71	100	71	100
				無処理区	2	36	1	2.8	2
	香川	12/6	くん蒸区	1	29	29	100	29	100
				2	28	28	100	28	100
無処理区			1、2	23	0	0.0	0	0.0	

II 薬害試験

1. 目的

ヨウ化メチルくん蒸した場合の薬害の有無について調査する。

2. 材料及び方法

1) 供試作物、害虫の種類及びくん蒸条件

供試作物、産地及びくん蒸条件は、表7、また、供試作物の商品名、使用数量、購入先及び購入日は、表8のとおりである。

表7 薬害試験における供試作物、産地及びくん蒸条件

作物名	産地	処理	薬量 g/m ³	温度 °C	くん蒸時間 hr	収容比 t/m ³	くん蒸後 保管温度
かぼちゃ (<i>Cucurbita maxima</i>)	北海道 鹿児島 メキシコ	くん蒸区	48	10	3	0.1	常温
				25	3	0.1	
		無処理区	—	10、25	—	—	
ブロッコリ (<i>Brassica oleracea var. italica</i>)	山形 香川 愛知	くん蒸区	48	15	3	0.1	5°C
				25	3	0.1	
		無処理区	—	15、25	—	—	

表8 薬害試験における作物の商品名、使用数量、購入月日、購入先

作物名	産地	商品名	くん蒸 回数	くん蒸箱 容積(リットル)	1個当たり 重量(g)	使用個数 (個)	購入先	購入日
かぼちゃ	北海道 (富良野)	栗ゆたか	4	100	2,000	5	北海道(商店)	11/4
	鹿児島 (南さつま)	えびす南瓜	2	100	1,200	10	鹿児島(JA)	12/9
	メキシコ	—	2	100	1,200	10	横浜(市場)	1/19
ブロッコリー	山形 (天童)	—	4	30	340	8~9	山形(商店)	11/11
	香川	—	4	30	430	7~9	横浜(市場)	12/1
	愛知 (渥美半島)	—	4	30	380	9	横浜(市場)	1/6

かぼちゃは、購入後試験前日まで10°C、ブロッコリーは試験日まで5°C（ブロッコリーは切り口を氷水に浸し、発泡スチロールに収容）に保管した。

ヨウ化メチルは、井筒屋化学産業（株）の商品名ヨーカヒューム（ヨウ化メチル含有量99%）250gボトルを褐色バイアルビンに詰め替えたものを使用した。

2) くん蒸

くん蒸は、当協会出田町調査室の温度調整付きのくん蒸室3室（10℃、15℃及び25℃に調整）内の小型の亚克力製くん蒸箱（ガス攪拌装置、ガス投入、測定、排気及び温度測定孔付き）を使用して行った。

かぼちゃは、くん蒸前日からくん蒸温度で順化させ、それぞれ1000のくん蒸箱（500×400×500mm）1台又は2台に収容した。また、ブロッコリーは、くん蒸2時間前からくん蒸温度で順化させ、それぞれ300のくん蒸箱（260×260×450mm）2台に収容した。

ヨウ化メチルの投薬は、バイアルビン内の薬液を専用のシリンジで液体のまま採取し、くん蒸箱内の気化用装置に投入して気化させた。気化に1～3分要した。投薬後は開放までガス攪拌装置を運転してガス濃度を均一化した。ガス濃度は、ガスクロマトグラフ（FID：(株)島津製作所）又は北川式ガス検知器（光明理化学工業(株)：ヨウ化メチル用検知管176UH）を使用して測定した。くん蒸中の温度は、自動温度記録計（(株)チノー、センサー：測温抵抗体）で測定した。ガス濃度及び温度はくん蒸15分、30分、1時間、2時間及び3時間後に測定した。くん蒸終了後は排気装置を使用して1時間排気した。

無処理区は処理区と同様に配置した。

3) くん蒸後の供試作物の保管

くん蒸終了後、薬害調査日までかぼちゃは常温（5～15℃）に、ブロッコリーは5℃（ブロッコリーは切り口を氷水に浸し、発泡スチロールに収容）に保管した。

4) 薬害調査

かぼちゃ及びブロッコリーの薬害調査項目、調査個数、調査内容は、表9のとおりである。

表9 薬害試験における調査項目及び調査内容

調査項目	かぼちゃ調査個数			ブロッコリー調査個数			調査内容
	1日後	3日後	7日後	1日後	3日後	7日後	
外観	10	10	5	10～18	10～18	6～9	果皮の色、形状、腐敗
重量	10	10	5	10～18	10～18	6～9	重量の変化
切開調査	—	5	5	—	6～9	6～9	果肉の色、形状、腐敗
食味	—	5	—	—	6～9	—	加熱後に3点識別法による調査 味、色、臭い等 (被験者:10人以上)

注)外観及び切開調査については、写真撮影を実施。

薬害は外観、重量、切開及び食味の4項目について実施した。食味調査はくん蒸後3日目にボイルしたかぼちゃ及びブロッコリーを10～12人で2反復して調査した。食味は「3点識別法（くん蒸区1点、無処理区2点又はくん蒸区2点、無処理区1点の組み合わせから1点の区を識別する方法）」で評価した。解析は次式の二項分布の検

定により計算した。

n 回のテストのうち x 回まぐれ当たりする確率 $P(x)$

$$P(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} \left(\frac{1}{3}\right)^x \left(\frac{2}{3}\right)^{n-x}$$

※有意水準0.05において、 $\sum P(x+a) \leq 0.05$ の場合、識別は有意となる(a は0から n まで)。

検定の結果、0.05を超える場合は食味の差を識別できなかったとした。

3. 結果及び考察

1) くん蒸中のガス濃度

かぼちゃ(3産地)を $48\text{g}/\text{m}^3$ 、3時間、収容比 $0.1\text{t}/\text{m}^3$ の条件でヨウ化メチルくん蒸したときのくん蒸温度別(10℃及び25℃)のガス濃度は、図3及び図4のとおりである。

10℃くん蒸区ではメキシコ産のかぼちゃでガス濃度がやや低く推移したものの、全体的に大きな差は認められなかった。また、くん蒸終了時のガス濃度がいずれも $40\text{mg}/\ell$ 以上であった。

ブロッコリー(3産地)を $48\text{g}/\text{m}^3$ 、3時間、収容比 $0.1\text{t}/\text{m}^3$ の条件でヨウ化メチルくん蒸したときのくん蒸温度別(15℃及び25℃)のガス濃度は、図5及び図6のとおりである。

ガス濃度は、かぼちゃと比較してくん蒸初期から低く推移し、くん蒸終了時のガス濃度はいずれも $30\text{mg}/\ell$ 以下となり、かぼちゃと比較して $10\text{mg}/\ell$ 以上低く、ガス収着性が高かった。

15℃くん蒸区では、25℃に比較してガス濃度がやや低く推移し、くん蒸終了時のガス濃度がいずれの産地も $25\text{g}/\text{m}^3$ 前後まで低下し、くん蒸温度の低い方がガス収着性がやや高い傾向を示した。

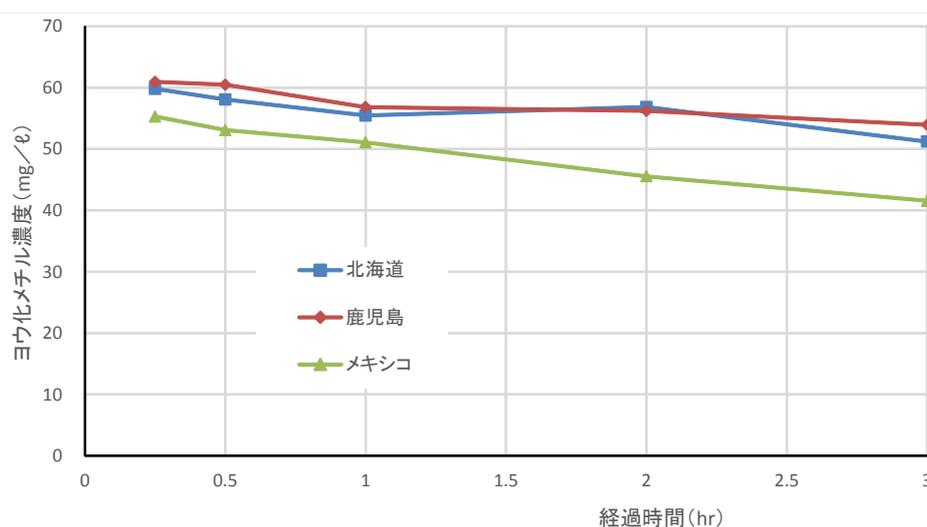
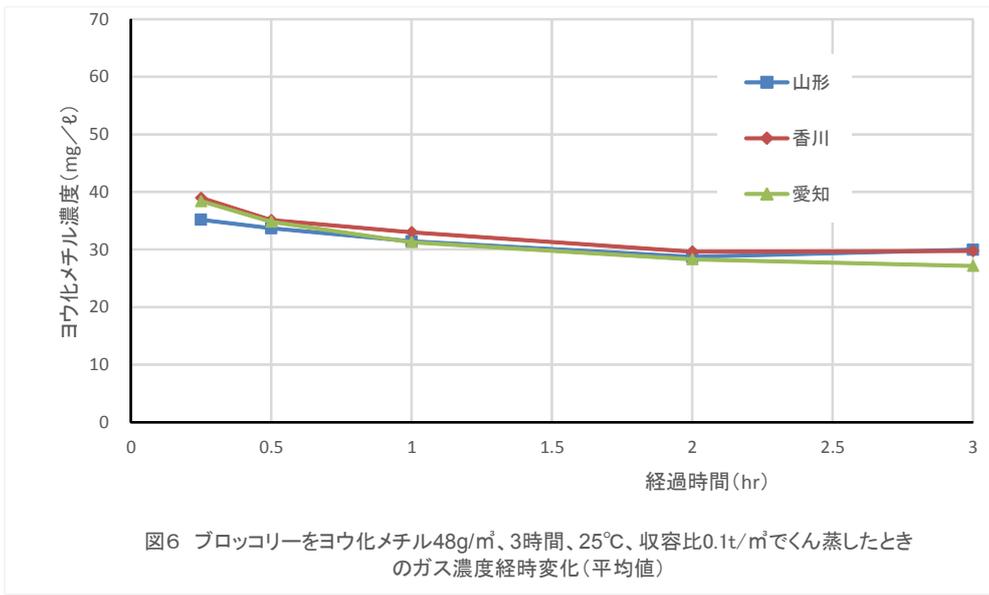
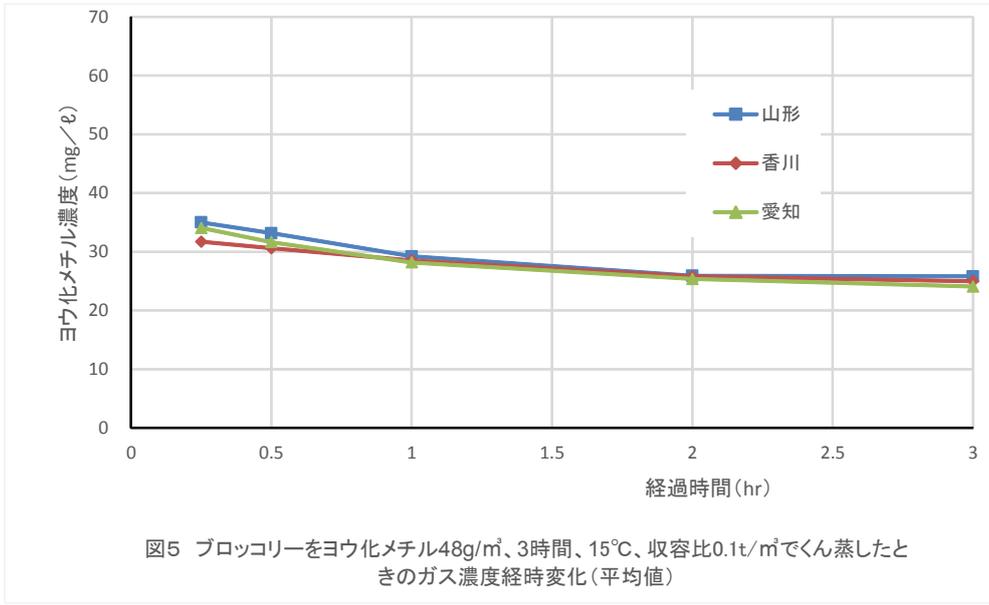
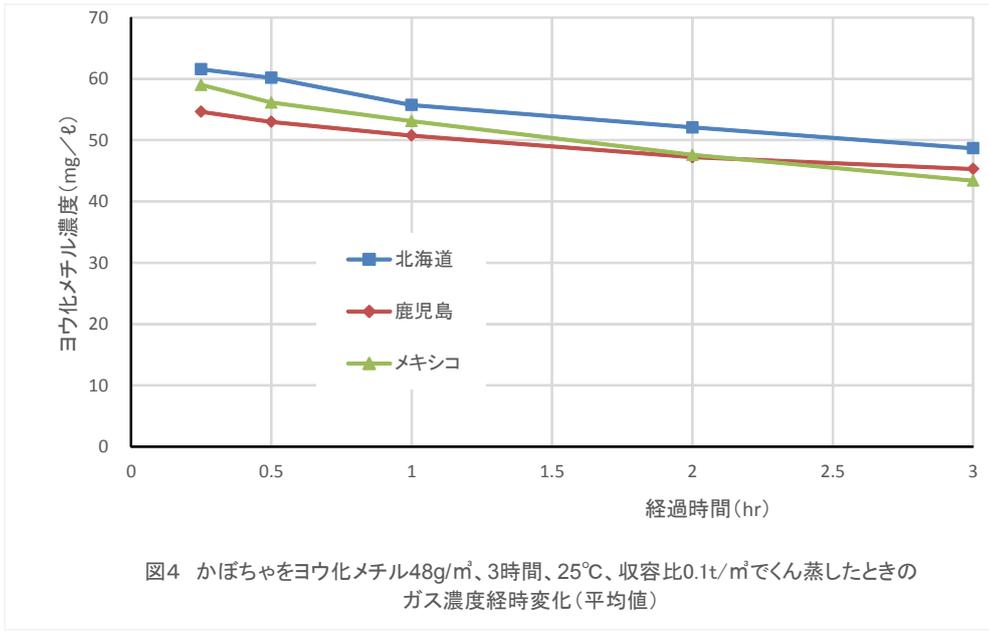


図3 かぼちゃをヨウ化メチル $48\text{g}/\text{m}^3$ 、3時間、10℃、収容比 $0.1\text{t}/\text{m}^3$ でくん蒸したときのガス濃度経時変化(平均値)



2) 障害調査結果

かぼちゃの薬害調査結果は表10のとおりである。外観及び切開調査では、7日目の調査において、北海道産は25℃無処理区の1個でへた部分に腐敗が発生したが、調査期間を通してくん蒸区、無処理区に差は認められなかった。重量の変化は図7、8及び9のとおりで、くん蒸区と無処理区の間に大きな差はなかった。これはくん蒸前日に重量測定後25℃で温度馴化したためと考えられる。

表10 かぼちゃを48g/m³、10℃及び25℃、3時間、0.1t/m³の条件でヨウ化メチルくん蒸したときの薬害発生状況

作物名	産地	温度 ℃	処理	1日後			3日後				7日後				
				供試数 (個)	外観 (個)	重量変化 (%)	供試数 (個)	外観 (個)	切開 ¹⁾ (個)	食味 ²⁾	重量変化 (%)	供試数 (個)	外観 (個)	切開 ¹⁾ (個)	重量変化 (%)
かぼちゃ	北海道	10	くん蒸区	10	-	-0.30	10	-	-	-	-0.82	5	-	-	-2.17
			無処理区	10	-	-0.26	10	-	-	-	-0.68	5	-	-	-1.35
		25	くん蒸区	10	-	-0.59	10	-	-	-	-1.10	5	-	-	-1.89
			無処理区	10	-	-0.67	10	-	-	-	-1.12	5	1 ³⁾	1 ³⁾	-1.72
	鹿児島	10	くん蒸区	10	-	-0.30	10	-	-	-	-0.73	5	-	-	-1.52
			無処理区	10	-	-0.33	10	-	-	-	-0.78	5	-	-	-1.49
メキシコ	10	くん蒸区	10	-	-0.30	10	-	-	-	-0.74	5	-	-	-1.52	
		無処理区	10	-	-0.29	10	-	-	-	-0.69	5	-	-	-1.44	
	25	くん蒸区	10	-	-0.91	10	-	-	-	-1.44	5	-	-	-2.01	
		無処理区	10	-	-0.98	10	-	-	-	-1.40	5	-	-	-2.13	

¹⁾ 切開及び食味調査は、いずれも5個を供試した。

²⁾ 食味調査の結果、処理区と無処理区の差は識別できなかった。

³⁾ 5個中1個の一部に腐敗(へた側面の表面及び内部)が認められた。

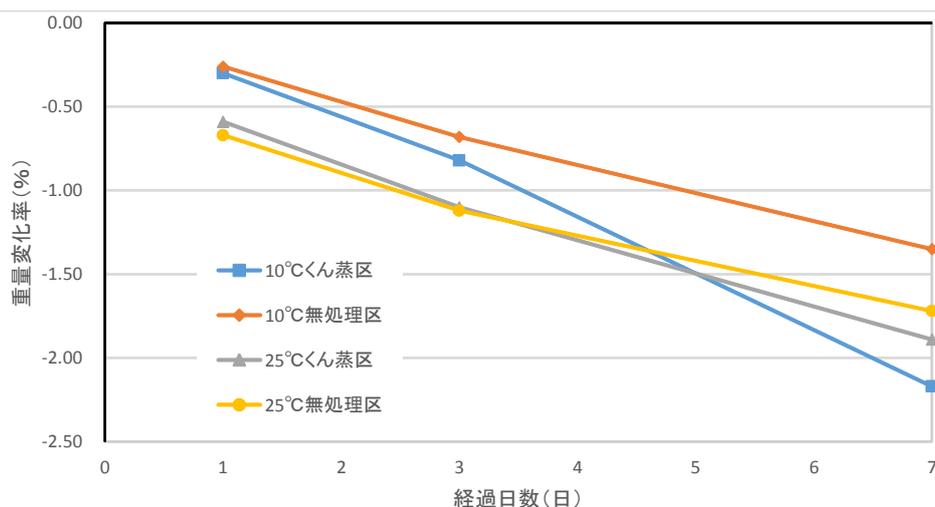


図7 かぼちゃ(北海道産)をヨウ化メチル48g/m³、3時間、10℃または25℃でくん蒸し、常温で保管したときの経過日数と重量変化

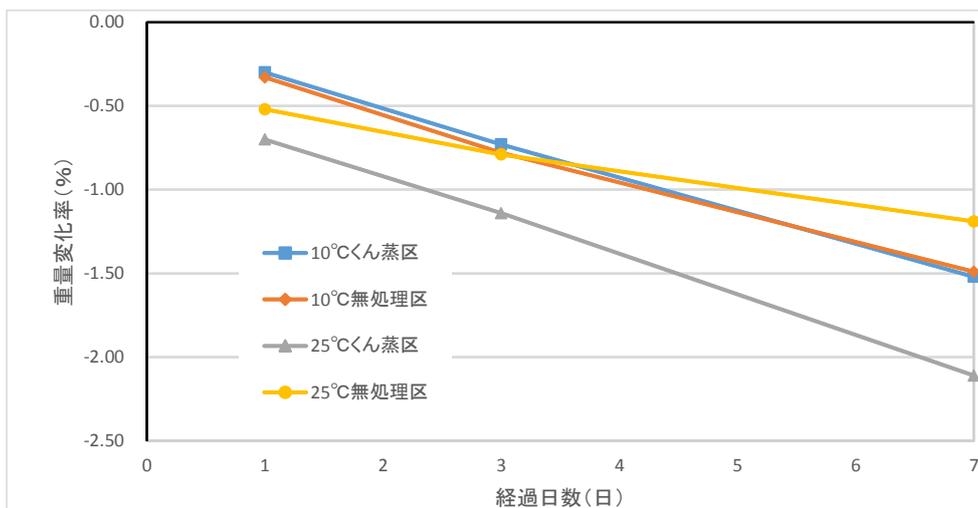


図8 かぼちゃ(鹿児島産)をヨウ化メチル48g/m³、3時間、10°Cまたは25°Cでくん蒸し、常温で保管したときの経過日数と重量変化

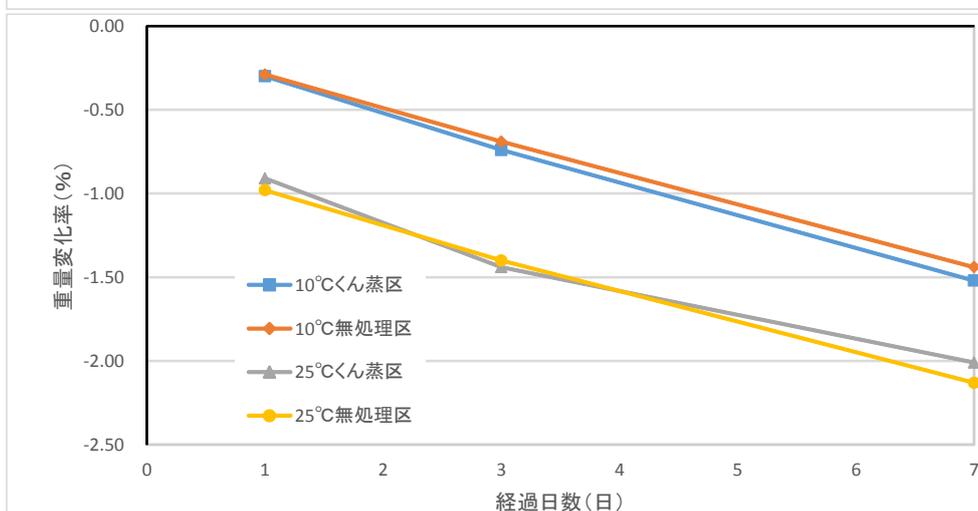


図9 かぼちゃ(メキシコ産)をヨウ化メチル48g/m³、3時間、10°Cまたは25°Cでくん蒸し、常温で保管したときの経過日数と重量変化

表11 3点識別法によるかぼちゃのくん蒸区及び無処理区の食味調査結果

作物名	産地	温度 °C	調査 個数 個	調査員 人	1回目			2回目		
					正解者 人	正解率 %	検定値	正解者 人	正解率 %	検定値
かぼちゃ	北海道	10	5	11	4	36.4	0.527	3	27.3	0.766
		25	5	11	3	27.3	0.766	3	27.3	0.766
	鹿児島	10	5	11	4	36.4	0.527	1	9.1	0.988
		25	5	11	5	45.5	0.289	2	18.2	0.925
メキシコ	10	5	10	7	70.0	0.020	3	30.0	0.701	
	25	5	10	4	40.0	0.441	5	50.0	0.213	

- 1) 食味調査には、くん蒸区5個、無処理区5個を供試した。
- 2) 食味調査は、くん蒸区1点、無処理区2点またはくん蒸区2点、無処理区1点の組み合わせから1点のみの区を識別する方法により実施した。
- 3) 検定値: 二項分布により解析(0.05を超える場合は食味の差を識別できなかった判定した)。

3点識別法によるかぼちやの食味調査結果は表11のとおりである。メキシコ産の25℃区1回目の調査では正解率70%で、二項分布の解析により検定値は0.020 (0.05以下)であったが、2回目の調査では正解率が30%、検定値は0.701で、食味の差を識別できているとは言えなかった。その他の区では、全て検定値が0.05を超えており、食味の差は識別できなかった。

これらの結果から、設定されたヨウ化メチルくん蒸条件において、かぼちやでは無処理区との間に差は認められず、薬害は発生しないと考えられる。

ブロッコリーの薬害調査結果は表12のとおりで、3日目の調査では、山形県産は15℃区でくん蒸区に2個、無処理区に1個、花蕾部の一部が褐色に変色した。購入先から事前に、ブロッコリーは霜の影響を受けているかも知れないとの連絡を受けており、霜害によるものと考えられる。その他については、調査期間を通してくん蒸区、無処理区とも外観(臭い、果皮の変化、変色等)、切開部(臭い、変色、形状等)に差は認められなかった。重量の変化は図10、11、12のとおりで、ブロッコリーの保管に際しては、品質保持のため切り口を氷水に浸したことから全体的に重量がやや増加し、くん蒸区に比較して無処理区の増加率がやや高かったが、両区間に差は認められなかった。くん蒸区と無処理区の間に大きな差は認められなかった。25℃区では10℃区に比較して1日目の重量減少がやや大きかった。これは前日に重量測定後25℃に保管したためと考えられる。

3点識別法によるブロッコリーの食味調査結果は表13のとおりである。山形の25℃区1回目の調査では正解率70%で、二項分布の解析により検定値は0.020 (0.05以下)であったが、2回目の調査では正解率が10%、検定値は0.983で、食味の差を識別できているとは言えなかった。その他の区では、全て検定値が0.05を超えており、食味の差は識別できなかった。

これらの結果から、設定されたヨウ化メチルくん蒸条件において、ブロッコリーでは無処理区との間に差は認められず、薬害は発生しないと考えられる。

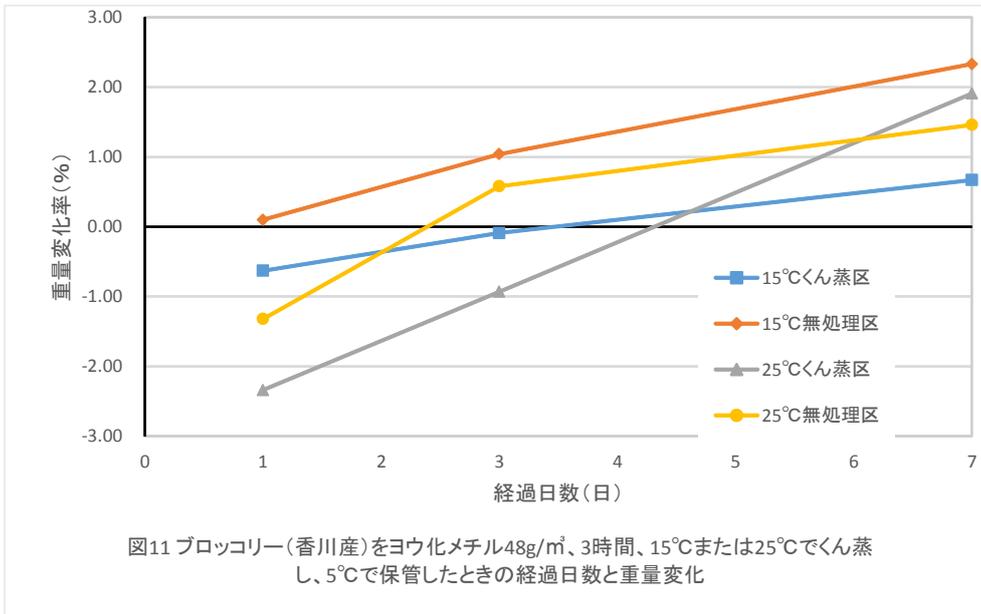
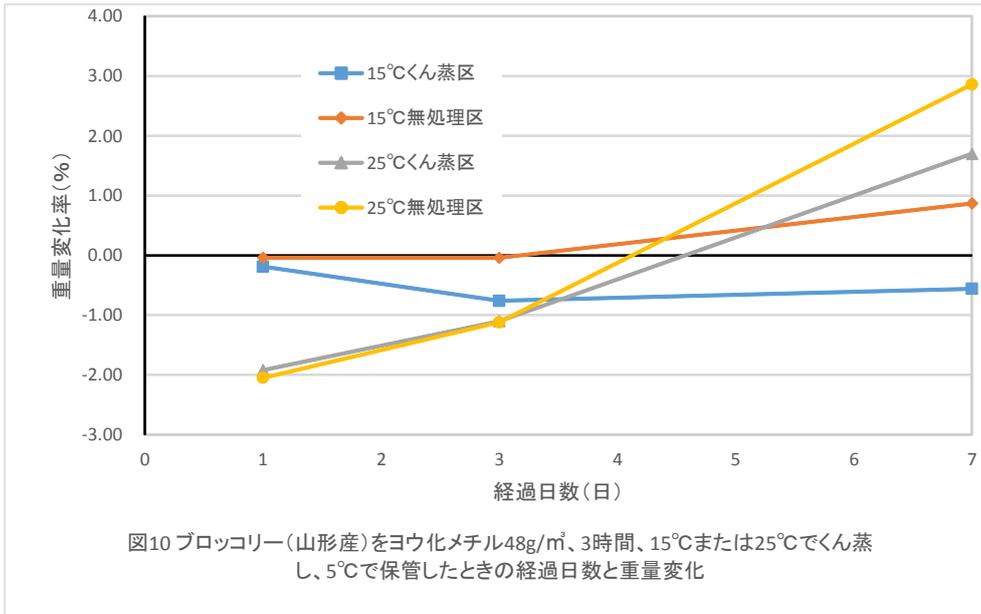
表12 ブロッコリーを48g/m³、15℃及び25℃、3時間、0.1t/m³の条件でヨウ化メチルくん蒸したときの薬害発生状況

作物名	産地	温度 ℃	処理	1日後			3日後				7日後				
				供試数 (個)	外観 (個)	重量変化 (%)	供試数 (個)	外観 (個)	切開 ¹⁾ (個)	食味 ²⁾	重量変化 (%)	供試数 (個)	外観 (個)	切開 ¹⁾ (個)	重量変化 (%)
ブロッコリー	山形	15	くん蒸区	17	-	-0.19	12	2 ³⁾	-	-	-0.76	6	-	-	-0.56
			無処理区	12	-	-0.04	12	1 ³⁾	-	-	-0.04	6	-	-	0.87
		25	くん蒸区	17	-	-1.92	10	-	-	-	-1.10	6	-	-	1.70
			無処理区	12	-	-2.05	10	-	-	-	-1.12	6	-	-	2.86
	香川	15	くん蒸区	15	-	-0.63	15	-	-	-	-0.09	7	-	-	0.67
			無処理区	14	-	0.10	14	-	-	-	1.04	7	-	-	2.33
		25	くん蒸区	18	-	-2.34	18	-	-	-	-0.93	9	-	-	1.91
			無処理区	15	-	-1.32	15	-	-	-	0.58	8	-	-	1.46
愛知	15	くん蒸区	18	-	-0.94	18	-	-	-	1.12	9	-	-	4.41	
		無処理区	12	-	0.06	12	-	-	-	2.26	6	-	-	6.46	
	25	くん蒸区	10	-	-2.94	10	-	-	-	-1.28	9	-	-	2.41	
		無処理区	10	-	-0.04	10	-	-	-	2.25	6	-	-	5.02	

¹⁾ 切開及び食味調査は、いずれも6~9個を供試した。

²⁾ 食味調査の結果、処理区と無処理区の差は識別できなかった。

³⁾ 花蕾部の一部に褐色の変色が認められた。



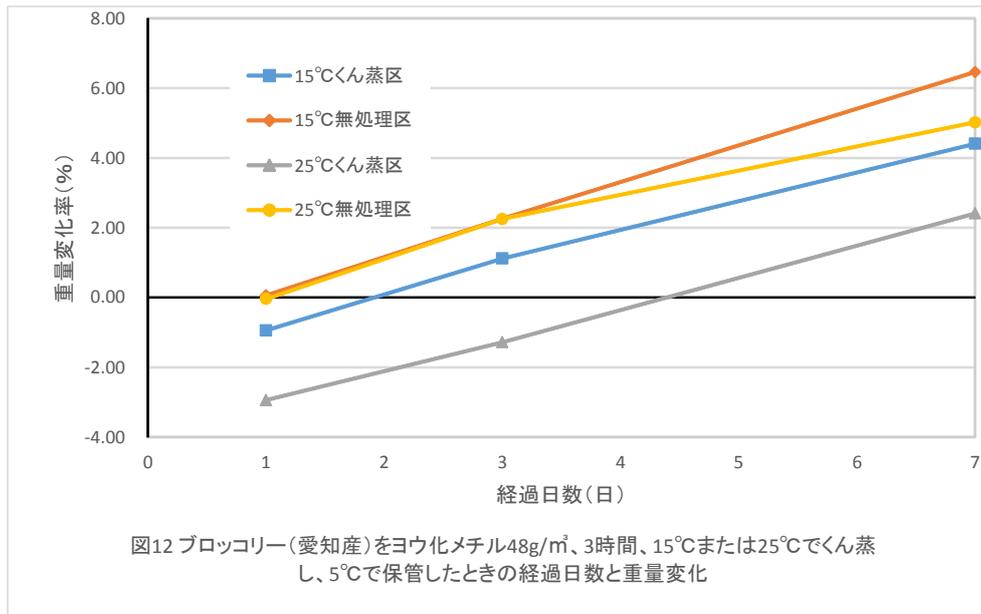


表13 3点識別法によるブロッコリーのくん蒸区及び無処理区の食味調査結果

作物名	産地	温度 °C	調査 個数 個	調査員 人	1回目			2回目		
					正解者 人	正解率 %	検定値	正解者 人	正解率 %	検定値
					ブロッコリー	山形	15	5	10	5
		25	5	10	7	70.0	0.020	1	10.0	0.983
	香川	15	5	11	0	0.0	1.000	3	27.3	0.766
		25	5	11	4	36.4	0.527	5	45.5	0.289
	愛知	15	5	12	6	50.0	0.178	7	58.3	0.066
		25	5	12	7	58.3	0.066	6	50.0	0.178

- 1) 食味調査には、くん蒸区5個、無処理区5個を供試した。
- 2) 食味調査は、くん蒸区1点、無処理区2点またはくん蒸区2点、無処理区1点の組み合わせから1点のみの区を識別する方法により実施した。
- 3) 検定値:二項分布により解析(0.05を超える場合は食味の差を識別できなかった判定した)。

Ⅲ 残留傾向調査（非 GLP）

1. 目的

作物をヨウ化メチルくん蒸した場合のヨウ化メチルの作物残留量を調査し、残留しやすい処理条件を決定する。

2. 材料及び方法

1) 供試作物及びくん蒸条件

残留傾向調査における供試作物、産地、分析日及びくん蒸条件は表14、また、供試作物の商品名、使用数量、購入月日、購入先は表15のとおりである。

かぼちゃはくん蒸前日に10℃又は25℃で、ブロッコリーはくん蒸2時間前に15℃又は25℃で温度馴化させた後に供試した。

2) くん蒸

くん蒸は、当協会出田町調査室の温度調整付きのくん蒸室2室（10℃及び15℃に調整）内の小型の亚克力製くん蒸箱（ガス攪拌装置、ガス投入、測定、排気及び温度測定孔付き）を使用して行った。

かぼちゃは、100ℓのくん蒸箱（500×400×500mm）2台又は30ℓのくん蒸箱（260×260×450mm）2台に収容し、ブロッコリーは、30ℓのくん蒸箱（260×260×450mm）2台に収容した。ヨウ化メチルの投薬は、バイアルビン内の薬液を専用のシリンジで液体のまま採取し、くん蒸箱内の気化用装置に投入して気化させた。気化に1～3分要した。投薬後はガス循環装置を使用してガス濃度を均一化した。くん蒸中攪拌装置を運転した。ガス濃度は、ガスクロマトグラフ（FID：㈱島津製作所）又は北川式ガス検知器（光明理化学工業㈱：ヨウ化メチル用検知管176UH）を使用して測定した。くん蒸中の温度は、自動温度記録計（㈱チノー、センサー：測温抵抗体）で測定した。ガス濃度及び温度はくん蒸15分、30分、1時間、2時間及び3時間後に測定した。くん蒸終了後は排気装置を使用して1時間排気した。

3) 試料の送付

くん蒸終了後、かぼちゃ及びブロッコリーについて、分析に必要な数量を紙タオル等で包み、かぼちゃは常温で、ブロッコリーは冷蔵で分析委託先の（一財）日本食品分析センター多摩研究所に送付した。

3. 試料の分析

当協会でくん蒸調整した試料は、（一財）日本食品分析センター多摩研究所において、分析対象のヨウ化メチルを公定法によりくん蒸1日後及び3日後に分析し、3日後に定量限界（0.01ppm）未満にならない場合は7日後も分析することとした。

表14 残留傾向調査(非GLP)における供試作物、産地、分析日及びくん蒸条件

作物名	産地	処理	薬量 g/m ³	温度 °C	時間 hr	収容比 t/m ³	分析日
かぼちゃ (<i>Cucurbita maxima</i>)	北海道 2種類	くん蒸区	48	10	3	0.1	1日後
			48	25	3	0.1	3日後
		無処理区	—	10	—	—	当日
ブロッコリ (<i>Brassica oleracea var. italica</i>)	アメリカ 山形	くん蒸区	48	15	3	0.1	1日後
			48	25	3	0.1	7日後
		無処理区	—	15	—	—	前日

表15 残留傾向調査における作物の商品名、使用数量、購入月日、購入先

作物名	産地	商品名	くん蒸回数	くん蒸箱容積(ℓ)	1個当たり重量(g)	使用個数(個)	購入先	購入日
かぼちゃ	北海道(富良野)	栗ゆたか	2	100	2,000	5	北海道(商店)	9/20
	北海道(富良野)	坊ちゃんかぼちゃ	2	30	330	10	北海道(商店)	9/20
ブロッコリー	アメリカ	—	4	30	260	11~12	横浜(市場)	9/1
	山形(天童)	—	4	30	300	10	山形(商店)	10/14

4. 結果及び考察

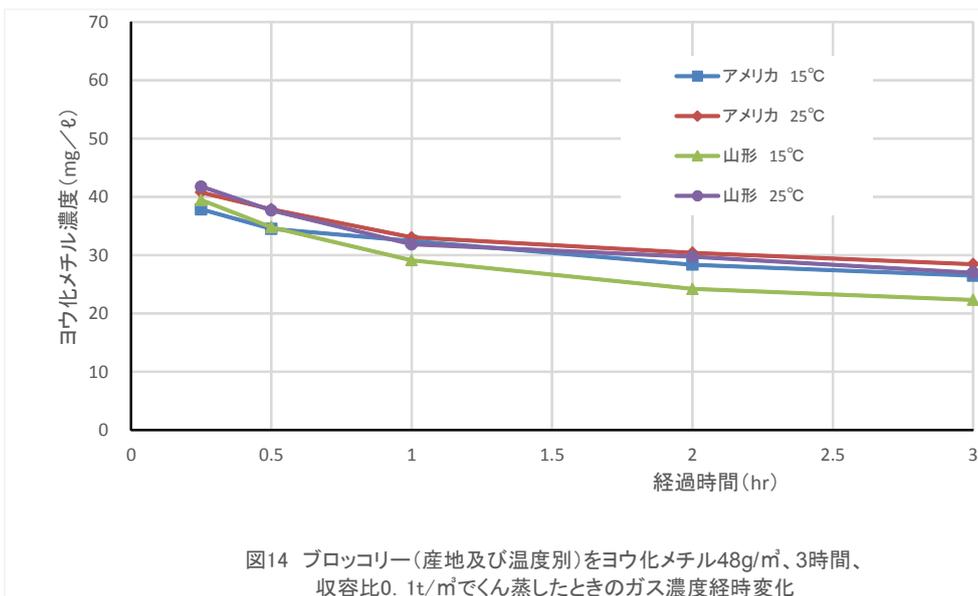
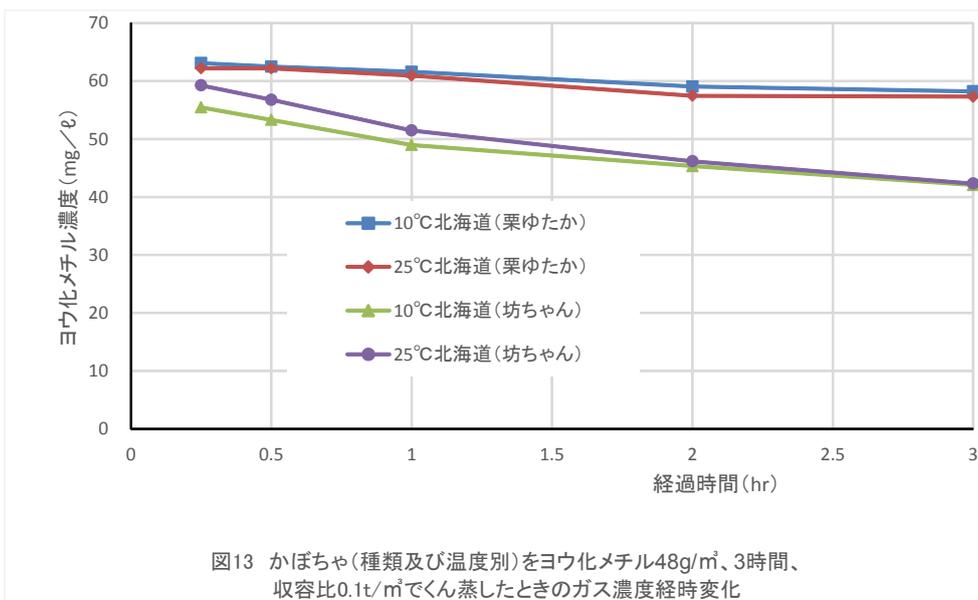
1) くん蒸中の濃度

かぼちゃ(北海道産栗ゆたか及び坊ちゃんかぼちゃ)を48g/m³、10°C及び25°C、3時間、収容比0.1t/m³でヨウ化メチルクん蒸した時のガス濃度を図13に示した。また、ブロッコリーを48g/m³、15°C及び25°C、3時間、収容比0.1t/m³でヨウ化メチルクん蒸した時のガス濃度を図14に示した。

かぼちゃでは、栗ゆたかのガス濃度が高かったが、かぼちゃの1個当たりの大きさに差があり(栗ゆたか:2kg、坊ちゃんかぼちゃ:0.3kg)、表面積の多い坊ちゃんかぼちゃの方がガス収着量が多かったためと考える。くん蒸温度による差は、特に認められなかった。ブロッコリーでは、かぼちゃに比較して全体的にガス濃度が低かったが、特に山形産の15°Cくん蒸区でガス濃度やや低い傾向を示した。

2) ヨウ化メチル残留量

(一財)日本食品分析センター多摩研究所のヨウ化メチル残留量分析結果は、表16(かぼちゃ)及び表17(ブロッコリー)のとおりである。



かぼちゃでは10°C及び25°C区ともくん蒸1日後に定量限界未満であった。ブロッコリーでは15°C及び25°Cの各くん蒸区において、1日後0.38~0.72ppm、3日後0.35~0.41ppmで、7日後においても0.17~0.29ppmで日数の経過とともに残留量が低くなったが定量限界とはならなかった。また、ブロッコリーの山形15°Cでは、3日後の残留量(0.41ppm)が1日後の残留量(0.38ppm)よりも高くなったが、図15で示すように、むしろ1日後の残留量が低く、全体的には減少傾向であることが判る。温度別では、くん蒸1日後の残留量が25°Cで0.72ppm及び0.65ppm、15°Cの0.68ppm及び0.38ppmよりも高かった。

これらの結果を基に残留分析(GLP)における分析条件を横浜植物防疫所調査研究部と協議した結果、かぼちゃ及びブロッコリーともに25°Cでくん蒸、調整した試料について分析することになった。

表16 かぼちゃ果実を48g/m³、10℃及び25℃、3時間、0.1t/m³¹⁾の条件で
ヨウ化メチルくん蒸したときの残留量(温度別残留傾向調査)

作物名	産地	くん蒸温度	残留量(ppm) ²⁾			備考
			無処理	1日後	3日後	
かぼちゃ (栗ゆたか)	北海道	10℃	<0.01	<0.01	<0.01	重量:2.0kg/個
		25℃	—	<0.01	<0.01	
かぼちゃ (坊ちゃんかぼちゃ)	北海道	10℃	<0.01	<0.01	<0.01	重量:330g/個
		25℃	—	<0.01	<0.01	

1) くん蒸は、内容積100%のアクリル製くん蒸箱を使用

2) 分析場所(委託先):一般財団法人 日本食品分析センター多摩研究所
分析対象物質:ヨウ化メチル、 定量限界:0.01ppm

表17 ブロッコリーを48g/m³、15℃及び25℃、3時間、0.1t/m³¹⁾の条件で
ヨウ化メチルくん蒸したときの残留量(温度別残留傾向調査)

作物名	産地	くん蒸温度	残留量(ppm) ²⁾				備考
			無処理	1日後	3日後	7日後	
アメリカ	アメリカ	15℃	<0.01	0.68	0.38	0.29	重量:260g/個
		25℃	—	0.72	0.35	0.24	
山形	山形	15℃	<0.01	0.38	0.41	0.17	重量:300g/個
		25℃	—	0.65	0.36	0.18	

1) くん蒸は、内容積30%のアクリル製くん蒸箱を使用

2) 分析場所(委託先):一般財団法人 日本食品分析センター多摩研究所
分析対象物質:ヨウ化メチル、 定量限界:0.01ppm

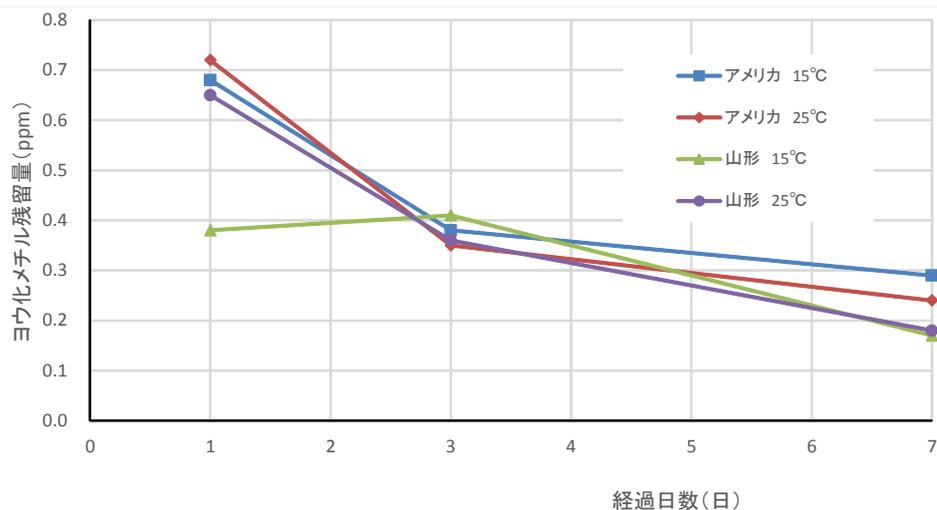


図15 ブロッコリー(産地及び温度別)をヨウ化メチル48g/m³、3時間、
収容比0.1t/m³でくん蒸したときのヨウ化メチル残留量の経日変化

IV 残留調査 (GLP)

1. 目的

ヨウ化メチルくん蒸した場合のヨウ化メチルの残留実態を調査する。

2. 供試作物及びくん蒸条件

残留 (GLP) 調査における供試作物、産地、分析日及びくん蒸条件は表18、供試作物の商品名、使用数量、購入月日、購入先は表19のとおりである。かぼちゃはくん蒸前日から当日まで25℃に、ブロッコリーはくん蒸2時間前に25℃のくん蒸温度に保管した。

3. 作物残留分析

くん蒸 (試料調整) 及び残留分析は、農薬の毒性及び残留性に関する試験の適性実施について (農林水産省1999) 適合確認を受けた機関で GLP 基準にしたがって実施した。

1) くん蒸 (試料調整)

くん蒸は、当協会出田町調査室の温度調整付きのくん蒸室 (25℃) において、100ℓアクリル製くん蒸箱 (ガス攪拌装置、ガス投入、測定、排気及び温度測定孔付き) にかぼちゃ及びブロッコリー (各1台) を収容して行った。

ヨウ化メチルの投薬は、バイアルビン内の薬液を専用のシリンジで液体のまま採取し、くん蒸箱内の気化用装置に投入して気化させた。気化に1~3分程度要した。投薬後はガス循環装置を使用してガス濃度を均一化した。くん蒸中は攪拌装置を運転した。ガス濃度は、北川式ガス検知器 (光明理化学工業株: ヨウ化メチル用検知管176UH) を使用して測定した。くん蒸中の温度は、自記温度記録計で測定した。ガス濃度及び温度の測定は、投薬15分、30分、1時間、2時間及び3時間後に行った。くん蒸終了後は排気装置を使用して1時間排気した。

表18 残留調査 (GLP) における供試作物、産地、分析日及びくん蒸条件

作物名	産地	処理	薬量 g/m ³	温度 ℃	時間 hr	収容比 t/m ³	分析日
かぼちゃ (<i>Cucurbita maxima</i>)	北海道 鹿児島	くん蒸区	48	25	3	0.1	1日後 3日後
		無処理区	—	25	—	—	前日
ブロッコリ (<i>Brassica oleracea var. italica</i>)	香川 愛知	くん蒸区	48	25	3	0.1	1日後 3日後
		無処理区	—	25	—	—	前日

表19 残留調査(GLP)における作物の商品名、使用数量、購入月日、購入先

作物名	産地	商品名	くん蒸回数	くん蒸箱容積(リットル)	1個当たり重量(g)	使用個数(個)	購入先	購入日
かぼちゃ	北海道(富良野)	坊ちゃんかぼちゃ	1	100	330	31	北海道(商店)	9/20
	鹿児島(南さつま)	えびす南瓜	1	100	1,200	10	鹿児島(JA)	12/9
ブロッコリー	香川	—	1	100	430	24	横浜(市場)	12/1
	愛知(渥美半島)	—	1	100	380	27	横浜(市場)	1/6

2) 試料の送付

くん蒸終了後、かぼちゃ及びブロッコリーについて、くん蒸日当日(くん蒸1日後の分析用)及びくん蒸2日後(くん蒸3日後の分析用)に必要な数量を紙タオル等で包み、(一財)日本食品分析センター多摩研究所にかぼちゃは常温で、ブロッコリーは冷蔵(5℃)で送付した。

3) 作物残留分析

当協会でくん蒸調整した試料は、(一財)日本食品分析センター多摩研究所において、公定法及びGLP基準により1分析につき最低5個を使用し、くん蒸1日後及び3日後に分析(定量限界0.01ppm)した。

4. 結果及び考察

1) くん蒸中のガス濃度

かぼちゃ(北海道産坊ちゃんかぼちゃ及び鹿児島産えびす南瓜)及びブロッコリー(香川産及び愛知産)を48g/m³、25℃、3時間、収容比0.1t/m³でヨウ化メチルクん蒸した時のガス濃度を図16及び図17に示した。

かぼちゃでは、北海道の30分後ガス濃度が急に低くなっているが、ガス検知器と検知管の接続が不十分であったことが考えられる。1時間後からのガス濃度は鹿児島産のかぼちゃと大差なく経過としていることから、ガス濃度は鹿児島産かぼちゃと同様に経過しているものとする。かぼちゃ、ブロッコリーとも、残留傾向調査に比較して3時間後のガス濃度がやや高い傾向を示した。また、ブロッコリーでは、残留傾向調査と同様に、かぼちゃに比較してガス濃度が低く、ガス収着性が大きいことを示した。

2) ヨウ化メチル残留量

(一財)日本食品分析センター多摩研究所のヨウ化メチル残留量分析結果は、表20(かぼちゃ)及び表21(ブロッコリー)のとおりである。

ヨウ化メチル残留量の分析結果は、かぼちゃでは鹿児島産えびす南瓜のくん蒸1日後分析で、0.06ppmの残留量が検出されたが、3日後ではいずれも定量限界未満であった。ブロッコリーでは、1日後で0.23~0.42ppm、3日後で0.26~0.30ppmの残留量が検出された。特に香川産では、くん蒸1日後分析で0.23ppm、3日後の分析で0.30ppmと残留量が高くなっている(図18参照)。この結果は、残留傾向調査で山形15℃区でも同様の結果(図15参

照) となっている。くん蒸剤の特徴として時間の経過とともにくん蒸物に収着されたガスは徐々に脱着、分解されるため残留量が増加することは考えにくい。したがって、残留傾向調査でも認められるように、香川産ブロッコリーについても日数の経過とともに残留量は減少するものとする。

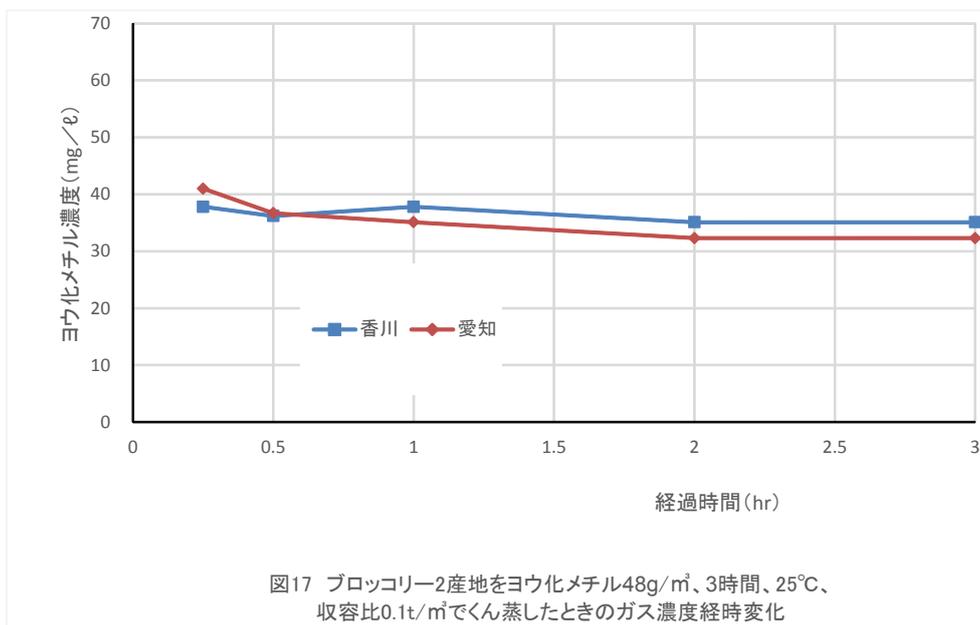
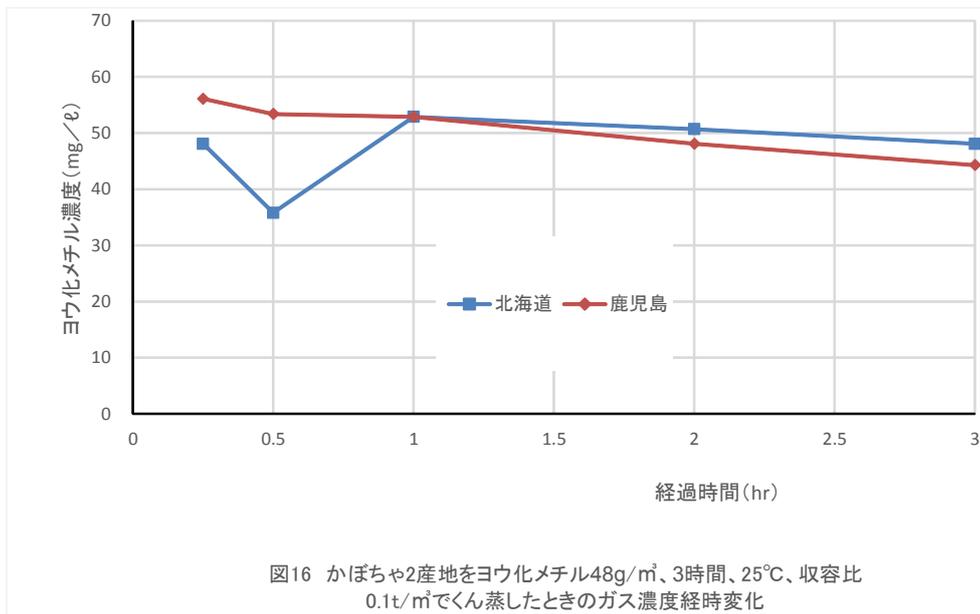


表20 かぼちゃ果実を48g/m³、25°C、3時間、0.1t/m³¹⁾の条件で
ヨウ化メチルくん蒸したときの残留量(GLP)

作物名	産地	くん蒸温度	残留量 (ppm) ²⁾			備考
			無処理	1日後	3日後	
かぼちゃ	北海道	25°C	<0.01	<0.01	<0.01	商品名: 坊ちゃんかぼちゃ 1個当たり重量: 330g
	鹿児島	25°C	<0.01	0.06	<0.01	商品名: えびす南瓜 1個当たり重量: 1.2kg

¹⁾ くん蒸は、内容積100%のアクリル製くん蒸箱を使用

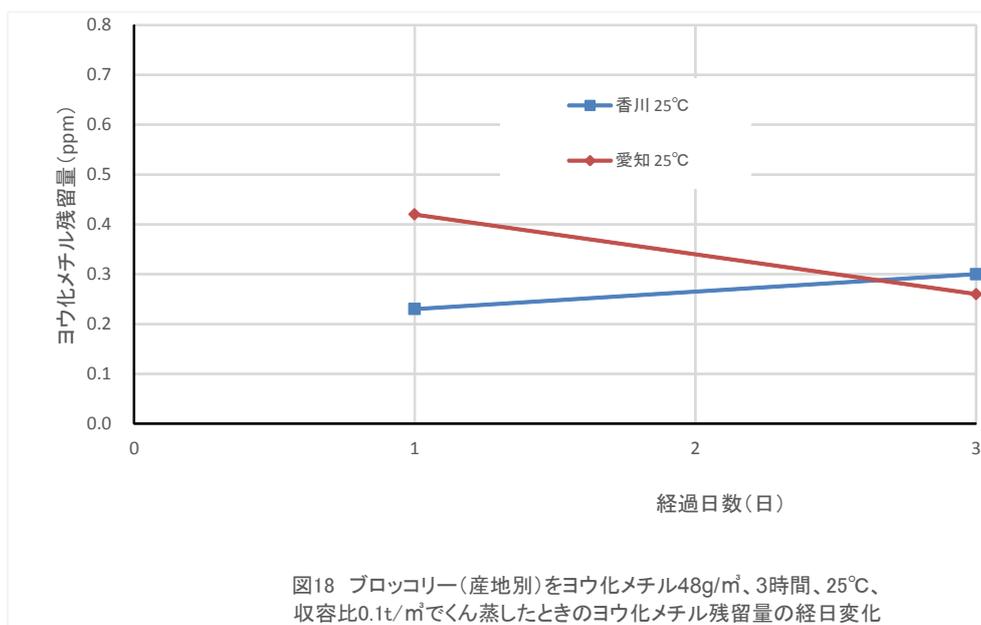
²⁾ 分析場所(委託先): 一般財団法人 日本食品分析センター多摩研究所
分析対象物質: ヨウ化メチル、定量限界: 0.01ppm

表21 ブロッコリーを48g/m³、25°C、3時間、0.1t/m³¹⁾の条件で
ヨウ化メチルくん蒸したときの残留量(GLP)

作物名	産地	くん蒸温度	残留量 (ppm) ²⁾			摘要
			無処理	1日後	3日後	
ブロッコリー	香川	25°C	<0.01	0.23	0.30	1個当たり重量: 430g
	愛知	25°C	<0.01	0.42	0.26	1個当たり重量: 380g

¹⁾ くん蒸は、内容積100%のアクリル製くん蒸箱を使用

²⁾ 分析場所(委託先): 一般財団法人 日本食品分析センター多摩研究所
分析対象物質: ヨウ化メチル、定量限界: 0.01ppm



V ヨウ化メチル投薬機性能確認試験

1. 目的

開発したヨウ化メチル投薬機を用いて倉庫くん蒸し、性能を確認する。

2. 調査対象

1) 投薬機

投薬機は、臭化メチル用投薬機と同様に、ヨウ化メチルポンペを接続し、薬量を重量計により計量し、温水槽により気化投薬できること。また投薬機は移動式で、倉庫への接続はくん蒸用投薬口にワンタッチで接続できる装置を有し、投薬機と倉庫を循環しながら投薬できることで製作した（倉庫内の攪拌は倉庫に設置されている攪拌機により実施する）。

ヨウ化メチルの気化に必要な熱量（47kcal/kg）は臭化メチル（60kcal/kg）よりもやや小さく、現在使用されている臭化メチル用の温水槽が使用可能であるが、沸点が42℃で臭化メチルの3.6℃よりも高く、常温で液体であることから、庫内温が低い場合は気化後の凝縮（液化）を防止するため、直ちに大気と希釈することが必要となる。ヨウ化メチルの飽和濃度は、10℃で約29%であることから、気化後の大気との希釈率を20%として希釈槽の大きさを設定した。

具体的には、ヨウ化メチルの投薬量を1kg/min、温水槽を80℃、ヒーター容量を4kw、ブローの設定風量0.8m³/min、希釈槽14ℓとし、温水槽入り口に流量制御装置を設置し投薬量が所定量を超えないようにした。このときの希釈槽でのガス濃度は、

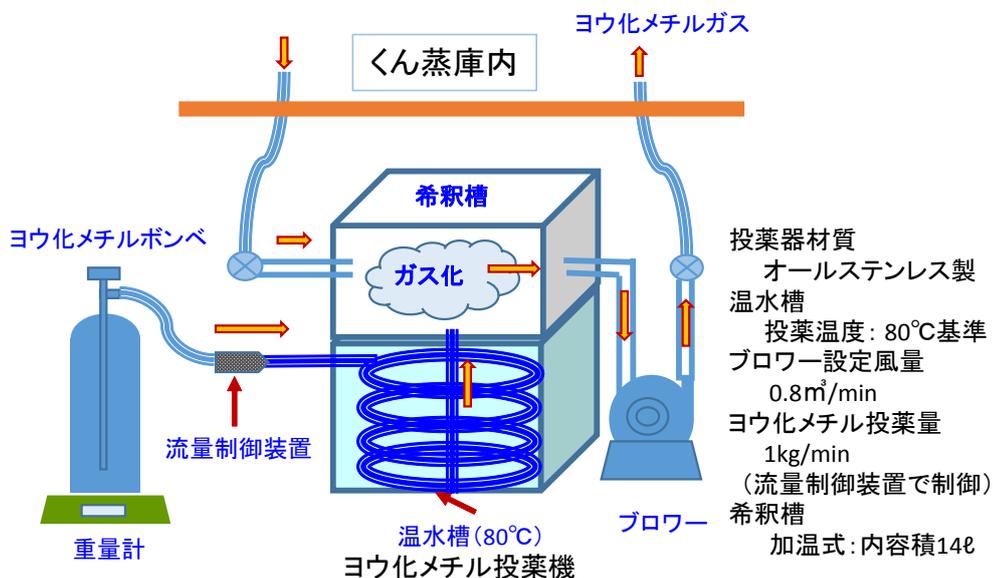
$$1,000\text{g}/0.8\text{m}^3 = 1,250\text{mg}/\ell = \text{約}20\% \text{（}10^\circ\text{Cのヨウ化メチル濃度）}$$

となり、気化後の凝縮を防止できる仕様となっている。

また、ヨウ化メチルは鉄に対する腐食性が強いことから材質はすべてステンレス製とした。これらの設定は、倉庫の内容積に応じた設計、製造が可能であり、内容積1,000m³以上の倉庫にも対応可能である（図19参照）。

投薬に必要な時間は、倉庫内容積64m³、薬量48g/m³の場合、投薬量が3.1kg となり、投薬機の気化能力が1kg/min であることから、設計上は3.1分となっている。

図19 投薬機の概要図



2) ヨウ化メチルボンベ

鉄製及びステンレス製を各1本作製（ボンベの内容積は50前後）し、鉄製ボンベにはヨウ化メチルを6.5kg（試験2回分）、ステンレス製ボンベには3.5kg（予備：試験1回分）を充填した。ボンベはサイホン付きで、窒素ガスにより8kg/cm²で圧縮した。ヨウ化メチルは鉄に対する腐食性が強いが、短期間での使用は可能であることから、1本は検疫で使用されているボンベを利用した。

3) ヨウ化メチル薬剤

ヨウ化メチルは、井筒屋化学産業（株）の商品名ヨーカヒューム（ヨウ化メチル含有量99%）250g ボトル40本を使用し、平成29年1月12日にボンベ充てんした。

4) 試験場所（くん蒸庫）及び試験期日

横浜市の大黒ふ頭に所在する横浜植物防疫所大黒埠頭検査場くん蒸庫（内容積64m³、攪拌装置付き）を借用して、平成29年1月17日及び18日（2反復）にくん蒸試験を実施した。

3. くん蒸条件

性能確認のくん蒸条件は、表22のとおりである。また、試験の模式図及びくん蒸試験の流れは、図20のとおりである。

表22 ヨウ化メチル投薬機性能確認試験におけるくん蒸条件

倉庫内容積	薬量	投薬量	反復	温度	くん蒸時間	排気時間	ガス 攪拌	ガス濃度 測定器
m ³	g/m ³	kg	回	℃	hr	hr		
64	48	3.1	2	10以下	3	1	常時	ガス検知器

1) ガス濃度測定

くん蒸中: 投薬終了後15分、30分、1時間、2時間、3時間目

排気中: 10分毎

2) 庫内温度測定: くん蒸中のガス濃度測定時

3) ガス検知管: ヨウ化メチル高濃度用(176UH)及び低濃度用(176SC)

4) 温度測定器: おんどとり(温湿度用)

4. 試験結果

ヨウ化メチル投薬機の性能確認試験における濃度、湿度、ガス排気等の結果は、表23のとおりである。

くん蒸庫内の温度は、2回とも10℃以下であったため、庫内を冷却することなく試験を実施した。

投薬機のヒーター能力は、自主検査結果で1.2℃/分であったが、1回目の試験では約1.2℃/分、2回目の試験では1.0℃/分で、ほぼ設計どおりであった。

薬量は2回とも規定量（3.1kg）を投薬できた。

投薬機は、ヨウ化メチルガスの液化を防止するため、流量制御装置に投入量が制御されている。制御された最大流量は1kg/分であったが、1回目、2回目とも平均投入量は約0.5kg/分で、投薬時間は2回とも7分であった（能力的には3.1分で投入可能であるが、投薬開始から慎重にバルブ操作したためと考える）。試験の結果、1回目、2回目ともヨウ化メチル液化

の形跡はなかった。

投薬後のガス濃度経時変化は、1回目が図21、2回目が図22のとおりである。

投薬後はくん蒸庫内の攪拌機によりガスを攪拌したが、投薬終了後15分で庫内上中下ともガス濃度は均一化した。ガス濃度は1回目が52.9mg/l、2回目が56.4mg/lで、投薬量(48mg/l)よりも10~18%上回った。

くん蒸中は、特にガス漏れもなく、3時間後(くん蒸終了時)のガス濃度は、1回目が53.6mg/l、2回目が56.4mg/lで、くん蒸中のガス濃度低下は認められなかった。

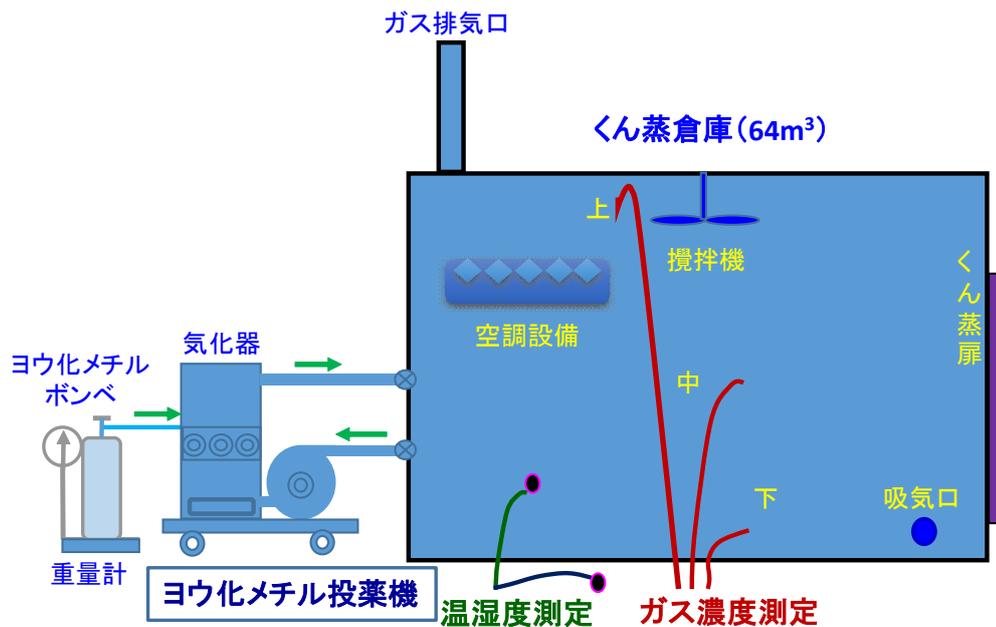
ガス排気中のガス濃度経時変化は、1回目が図23、2回目が図24のとおりである。

2回とも20分後までは急激にガス濃度が低下したが、その後の低下は緩慢であった。これは、庫内に収着したヨウ化メチルの脱着に因るものと考えるが、許容濃度(2ppm)以下となるまでには2回とも70分を要した。

これらの結果から、投薬機はヨウ化メチルの気化、投薬の機能を満たしており、別添の投薬機設計図に基づき、機能を大型化することにより内容積1,000m³以上のくん蒸庫でも使用可能と考える。

なお、作製した投薬機は試験終了後、1月24日に分解、廃棄された。

図20 試験の模式図



(くん蒸試験の流れ)

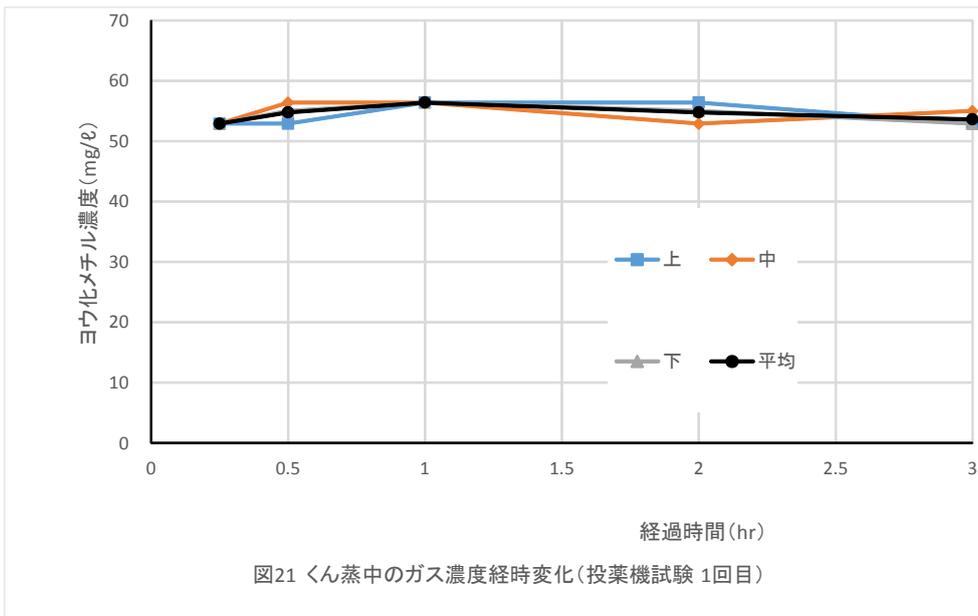
- ① 投薬機を設置後、水位を確認しヒーターを80°Cに設定し電源を入れる。
- ② 投薬機のホースを倉庫にセットし、循環装置を作動させる。
- ③ くん蒸庫内の温度を確認し、攪拌機を作動させる。
- ④ ガス濃度測定パイプ、温度計の配置を確認する。
- ⑤ ヨウ化メチルポンペと重量計をセットし、投薬機に接続する。
- ⑥ 重量計と水温を確認し、投薬を開始する。
- ⑦ 投薬終了後、投薬機及び倉庫周囲のガス漏れを確認する。
- ⑧ くん蒸条件にしたがって、ガス濃度及び温度を測定する。
- ⑨ くん蒸終了後、直ちに排気を実施する(攪拌機は作動のまま)。

- ⑩ 排気中に、投薬機内のガスを同時に排気する。
- ⑪ 庫内濃度が許容濃度(2ppm)以下になったら排気を終了する。
- ⑫ 攪拌機を停止し、ポンペ、投薬機が安全であることを確認して試験終了。

表23 ヨウ化メチル投薬機性能確認試験結果

	投薬時間	投薬量	外気温	庫内温度	庫内湿度	均一時間	庫内濃度 3時間後	排気時間
	分	kg	℃	℃	%	分	mg/l	分
1回目	7	3.1	9.0	8.2	37	15以下	53.6	70
2回目	7	3.1	7.7	7.8	36	15以下	56.4	70

- 1) 投薬機水温: 12.3℃から80℃までの時間は57分であった(1回目)。
58.5℃から80℃までの時間は21分であった(2回目)。
- 2) 許容濃度(2ppm)までの排気時間は1回目、2回目とも70分を要した。
- 3) 試験中の天候は、1回目、2回目とも晴れであった。



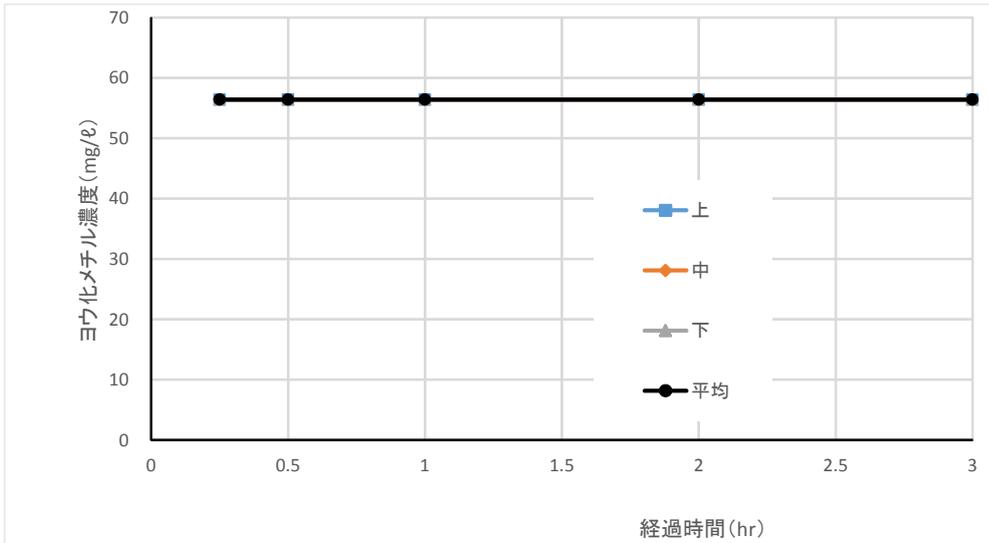


図22 くん蒸中のガス濃度経時変化(投葉機試験 2回目)

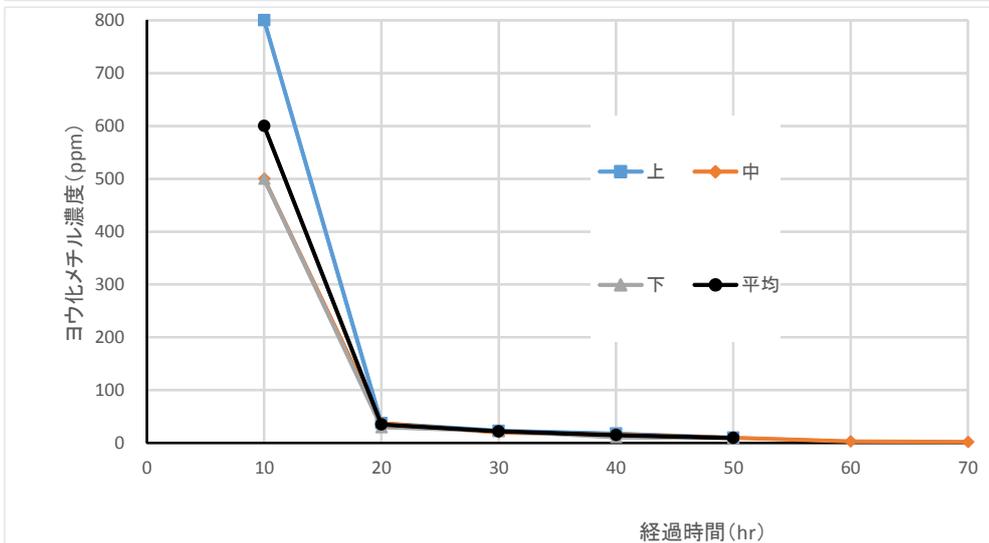


図23 排気中のガス濃度経時変化(排気試験 1回目)

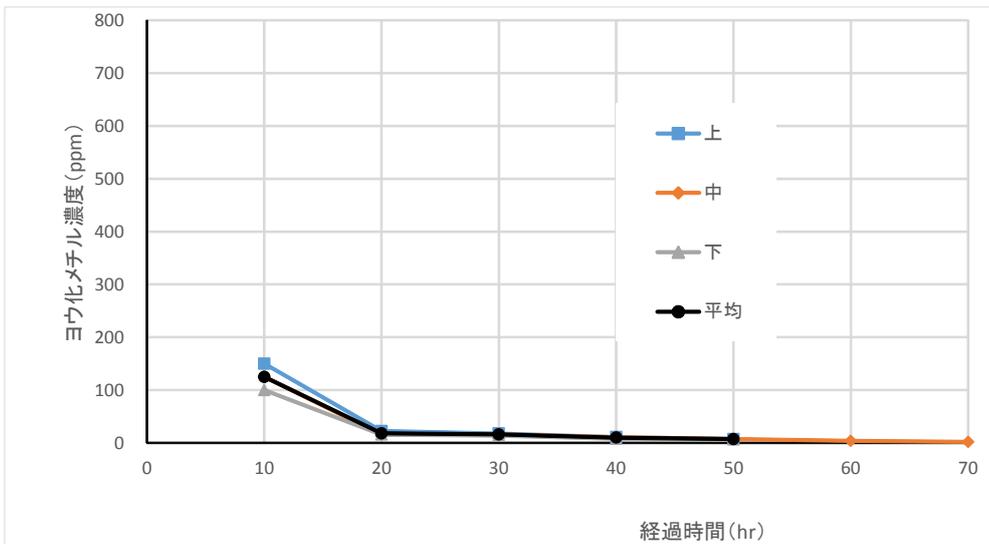


図24 排気中のガス濃度経時変化(排気試験 2回目)

VI 要約

1. 薬効試験

1) オオタバコガ老熟幼虫を人工飼料 10g とともに 10 頭ずつプラスチック容器に入れ、30 ℓ または 100 ℓ くん蒸箱でかぼちゃとともにヨウ化メチル 48g/m³、10 °C、3 時間、収容比 0.1t/m³ でくん蒸した。また、トマトハモグリバエ幼虫が寄生したインゲン葉の葉柄を湿らせた脂綿で包みプラスチックシャーレに置き、30 ℓ くん蒸箱でブロッコリーとともにヨウ化メチル 48g/m³、15 °C、3 時間、収容比 0.1t/m³ でくん蒸した。くん蒸中は、くん蒸箱内を常時攪拌し、くん蒸後は 1 時間排気した。

2) ガス排気後、25 °C に保管して 1 ~ 4 日の間に 2 回殺虫効果を確認した。その結果、オオタバコガ老熟幼虫は、120 頭（北海道産かぼちゃ）、109 頭（鹿児島産かぼちゃ）及び 110 頭（メキシコ産かぼちゃ）の計 339 頭が完全に殺虫された。また、トマトハモグリバエ幼虫、149 頭（アメリカ産）、122 頭（山形県産）及び 57 頭（香川産）の計 328 頭が完全に殺虫された。これらから、ヨウ化メチルくん蒸の殺虫効果は非常に高いことが確認された。

2. 薬害試験

1) かぼちゃ（北海道、鹿児島及びメキシコ産）をそれぞれ 100 ℓ のくん蒸箱に収容し、ヨウ化メチル 48g/m³、10 °C 及び 25 °C、3 時間、収容比 0.1t/m³ でくん蒸した。また、ブロッコリー（山形産、香川産及び愛知産）をそれぞれ 30 ℓ のくん蒸箱に収容し、ヨウ化メチル 48g/m³、15 °C 及び 25 °C、3 時間、収容比 0.1t/m³ でくん蒸した。くん蒸中は、くん蒸箱内を常時攪拌し、くん蒸後は 1 時間排気した。ガス排気後、かぼちゃは常温（5 ~ 15 °C）で、ブロッコリーは 5 °C（切り口を氷水に浸し発泡スチロールに収容）で保管した。

2) くん蒸 1、3、及び 7 日後に外観、重量、切開部について薬害症状を、くん蒸 3 日後にボイルしたかぼちゃ及びブロッコリーを 3 点識別法で食味を評価した。かぼちゃで及びブロッコリーともに調査期間を通じ、くん蒸区に薬害症状は認められなかった。また、食味（食感、異臭）についてもくん蒸区、無処理区間に差は認められなかった。これらの結果から、ヨウ化メチルくん蒸により薬害は発生しないことが確認された。

3. 残留傾向調査及び残留調査

1) ヨウ化メチルが残留しやすい処理条件をあらかじめ決定するため、残留傾向調査（非 GLP）を実施し、この結果を受け 25 °C の条件で残留調査（GLP）を実施した。

2) 残留調査（GLP）では、100ℓ のくん蒸箱にかぼちゃ（北海道産坊ちゃんかぼちゃ、鹿児島県産えびす南瓜）、ブロッコリー（香川産、愛知産）をそれぞれ収容し、ヨウ化メチル 48g/m³、25 °C、3 時間、収容比 0.1t/m³ でくん蒸した。くん蒸中はくん蒸箱内を常時攪拌し、くん蒸後は 1 時間排気した。試料調整は GLP 基準で実施した。この試料を分析委託先の（一財）日本食品分析センター多摩研究所に送付し分析対象のヨウ化メチルを公定法により分析した。

3) かぼちゃは、くん蒸 1 日後に 0.01 未満 ~ 0.06 ppm、3 日後は全て定量限界（0.01 ppm）未

満の残留量であった。ブロッコリーは、くん蒸1日後に0.23～0.42ppm、3日後は0.26～0.30ppmの残留量であった。

4. ヨウ化メチル投薬機の性能確認試験

1) 当協会が作成した仕様書の内容を盛り込んだ設計図面に基づいて製作されたヨウ化メチル投薬機の性能を横浜植物防疫所大黒埠頭倉庫検査場くん蒸庫(64 m³)において、ヨウ化メチル 48g/m³ (投薬量:3.1kg)、3時間、10℃以下で確認した(2反復)。ヨウ化メチルポンベは、窒素ガスで圧縮充填したサイホン付きの鉄製ポンベを使用した。

2) ①ヒーター能力は1回目約1.2℃/分、2回目1.0℃/分でほぼ設計どおりであった。②気化能力は1kg/分(液化を防止するための流量制御装置付き)であるが、1回目、2回目とも平均流量は約0.5kg/分で、投薬終了までの時間は2回とも7分間であった(能力的には3.1分間で投薬可能)。2回の投薬ともヨウ化メチルガスの液化の形跡は認められなかった。③投薬終了後15分以内にくん蒸庫内上中下のガス濃度は均一化した。これらの結果から、製作した投薬機はヨウ化メチルの気化、投薬の機能を満たしていることが確認された。投薬機は機能を大型化することにより内容積1,000 m³以上のくん蒸庫でも使用が可能である。

Ⅶ 検討委員会における審議、確認

当協会に設置されている学識経験者からなる「検討委員会」において、薬効、薬害試験に関し、農薬登録データを集積するための「試験計画書」及び得られたデータをまとめた「試験報告書」の内容について、また、本事業の中の残留分析調査、ヨウ化メチル投薬機の性能確認試験について審議、確認を受けた。

平成28年8月22日の第1回委員会では、「委託試験計画書」に関し、供試農産物の産地の変更、農産物の保管温度、くん蒸温度順化、供試虫の供試方法、供試虫の保管方法、殺虫効果の判定方法、薬害の調査方法、ヨウ化メチル投薬機の性能確認調査方法等の詳細について助言を受けた。平成29年2月15日の第2回委員会では、「委託試験報告書」に関し、①各試験の試験方法及び試験結果については、第1回「検討委員会」において修正された事項を踏まえて適切に実施されており、得られた結果は信頼できる。②報告書の作成にあたっては、薬効試験では供試虫の取扱い方、薬害試験では三点識別法の検定法、投薬機性能試験では気化器の原理、構造、残留分析値のばらつきについて一部追加記載すること等の助言を受けた。これらを踏まえ本報告書を作成した。

以上