

綜 説

Toxicity and Residue of some Grain Fumigants. Hiroshi NAKAKITA (Entomology Laboratory, National Food Research Institute, Shiohama, Kōtō-Ku, Tokyo)

殺物くん蒸剤の毒性と残留について 中北 宏 (農林省食品総合研究所害虫研究室) 東京都江東区塩浜1-4-12

I. は じ め に

農薬の多くは、農作物の栽培時に発生する病虫害の防除を目的として用いられ、農産物の生産性を向上させる役割をもっている。その点、くん蒸剤（土壌くん蒸剤を除く）は、この範疇からはずれて、主に、収穫後、流通ルート上での農産物の保存性の維持に使用されているものである。

殺物、豆、果実等の種子農産物は、そのもの自身で保存力が強い。収穫後から摂食するまで比較的長期間貯蔵状態におかれる。この間、これら食物を寄主とする昆虫、ダニ、微生物、ネズミ等の寄生が起こり、当該食物に量的質的に大きな損失をもたらす。くん蒸剤は、これら寄生害虫を防除する目的で開発されたガス状にて殺虫効果を発揮する化合物の総称である。

現在、農薬の多くは、環境汚染や食物連鎖を通じての濃縮から、生物界破壊の元凶とみなされることになり、わが国でも、農薬の残留分析、残留毒性の研究は活発に行なわれることとなったが、くん蒸剤に関しては、余り行なわれていないようである。

くん蒸剤は、第一次世界大戦で、毒ガスとして使用された Chloropicrin をはじめとして、多くのものが、人体に対して強力な毒作用を有するものであり、さらに、くん蒸剤の処理対象物が、食品の中で、摂食量の最も多い、国民の主食である米、小麦であることを考えると、くん蒸剤の安全性、特に残留面について、慎重な科学的検討を必要としているといえる。

欧米諸国の多くは、すでに、くん蒸剤の残留許容量を設定しており、これに伴ないくん蒸剤の残留に関する報文、綜説¹⁾も逐次発表されるようになってきた。

わが国では、いまのところ、くん蒸剤の安全性面についての綜説は、細貝²⁾の Ethylene oxide と Propylene oxide のみで、他のものについては知られていない。そこで、外国での綜説、最近の報文をもとにして、わが国で使用されている主要なくん蒸剤 Methyl Bromide (MB), Chloropicrin (CP), Phostoxin (PH₃) の3種について毒性、規制、残留量、分析法について紹介したい。また、くん蒸剤の安全性を考察する場合、くん蒸剤の少んできた道程を知ること大切と考え、本稿の冒頭には、くん蒸剤の歴史と背景についてのアウトラインを紹介した。

II. くん蒸剤の歴史と背景

Fumigant (くん蒸剤) は、語源的には、ものを燃やしたときに発生する、芳香やにが味をもった蒸気とかガスを意味していた。したがって、この言葉が、歴史的に最初に登場するのは、ギリシア最古の大叙事詩オデュッセイアの22巻で、彼の求婚者の死体を、硫黄を燃やして清めたところで使われている。

しかし、19世紀後半から、fumigant という用語は、ガス体で殺虫、殺菌作用をもつ物質を指すようになった。硫黄を燃焼して殺虫する方法は、昔より知られていたが、本格的なくん蒸剤の使用は、1854年フランスで、コクゾウの殺虫に二硫化炭素³⁾が使用され、次いで、1886年米国で、柑橘に寄生するイセリヤカイガラムシの駆除に Hydrogen cyanide⁴⁾が用いられてからである。

その後、合成化学工業の発展とともに、多数の揮発性物質の殺虫性が検討され、Chloropicrin は1917年米国の W. Moore ら⁵⁾によって、貯殺害虫防除剤として効果が確認された。1920年には、Trichloro ethylene, Ethylene dichloride, Ethylene dibromide 等、ハロゲン化炭化水素の実用化が行なわれた。そして、1931年フランスの Legoupil⁷⁾が、可燃性くん蒸剤 Ethylene oxide に、消火性を与える目的で、Methyl bromide (当時 MB は消火剤であった) を混入したところ、殺虫効果が著しくあがった。この偶然の結果から、その後、米国の Mackie ら⁸⁾の綿密な検討で、MB は、殺虫性、殺物への浸透性、脱離性の点で、従来のくん蒸剤に比較して、卓越していることが証明された。

リン化水素は、1933年ドイツ⁹⁾で、殺虫性、殺鼠性について検討されたが、殺虫性の方はあまり良好な結果が得られなかった。しかし、1936年¹⁰⁾グラナリアコクゾウにこのものが効果的なことが判明した。そして、その後 Phostoxin という商品名のもとにくん蒸剤として広く使われるようになった。

わが国へのこれらくん蒸剤の導入は、1919年 Chloropicrin の合成が山本¹¹⁾によって達成され、翌年くん蒸剤としての効果が確認された。1948年原田¹²⁾によって MB と CP の比較試験が行なわれ、また Phostoxin は、1955年原田¹³⁾によって基礎試験が行なわれた。

表 1. 各国のくん蒸剤生産状況*

年 次 国 名	単位 t				
	1965	1966	1967	1968	1969
オーストラリア	47.5	56.8	58.8	68.6	55.0
ハンガリア	—	781.1	562.1	425.7	270.7
イタリア	2391.7	2171.6	3060.3	3381.1	3676.0
カナダ	431.0	669.1	—	—	1016.0
U. S. A.	8044.9	11370.1	11296.6	12855.2	12992.7
イスラエル	393.2	450.0	502.0	522.5	505.0
インド	280.2	450.4	404.0	585.0	—

* Production Year Book, FAO., Vol. 24, 525 (1970)

表 2. わが国のくん蒸剤使用状況*

年 次 くん蒸剤名	単位 t				
	1966	1967	1968	1969	1970
Methyl bromide (MB)	1333	1925	2641	3197	3467
Chloropicrin (CP)	5348	3734	4326	4801	3618
Phostoxin (PH ₃)	6	2	0	26	25

* 農薬要覧 植物防疫協会編 (1971)

現在、くん蒸剤の主要な用途は、倉庫、製粉所、船倉、車両等の場所で、害虫防除の目的で使用されている。被くん蒸物は、長期貯蔵を目的とする穀物、豆類を主としているが、植物検疫上、果実、野菜など生鮮物に対してもくん蒸処理を行なう場合がある。食物以外では、タバコ、木材、書籍、仏像、家屋、衣類などの虫害防除に使用される。また、野外では、土壌くん蒸剤として、線虫防除に使われている。表1に、世界各国でのくん蒸剤の年次別生産量を示した。また、表2は、わが国で使用している代表的なくん蒸剤3種の年次別使用量を示した。

III. くん蒸剤の毒性

くん蒸剤の毒性を考える場合、くん蒸処理食品中の残留物の摂取から人体におよぼす影響と、くん蒸剤が漏洩し、大気汚染を起こし、これより生ずる危険性の両方を考える必要がある。このような危険性を予知するために、前者では、試験動物を使って、長期間の残留餌投与試験が必要であり、また後者では、動物体のくん蒸剤への暴露試験が必要である。

くん蒸剤のこの種のデータは、急性毒についてはかなり明らかになっているが、食品中の残留物の毒性については明確でない。このことに関して、FAO, WHO の合同委員会は、くん蒸剤の残留に関して、長期間の慢性毒試験の必要性を強調している¹⁴⁾。ここで

は、慢性毒性に関しては、Evaluation of Some Pesticide Residues in Food¹⁴⁾ から、また急性毒は、Hand Book of Toxicology¹⁵⁾ を基にして、さらに最近の報文を加えて、3種のくん蒸剤の毒性について紹介したい。

MB

a) 急性毒性

MB は、ハロゲン有機物の中で、最も毒性の強い部類に属し、警戒臭がないため、その危険性は倍加する。また、低濃度のMBのくり返しの作用は、蓄積効果を生じ非急性の神経毒や麻痺作用を生じるといわれている。

労働省の資料によると¹⁶⁾、わが国でのMBによる事故は、1969年5月までに54例あり、その内4名が死亡しているとしている。

荒記ら¹⁷⁾は、中毒患者の臨床所見で、高濃度のMBを吸入した患者は、下肢の知覚障害、歩行失調、下肢および左上肢の協同運動障害、Romberg sign 陽性、アキレス腱反射の消失を認めた。一方、低濃度のMBを長時間に涉ってくり返して吸入した中毒患者は、小脳および錐体路症状で、歩行失調、言語障害、書字障害等を生じ、脳波にてかん性の異常波を認めた。同様な結果は、Greenberg¹⁸⁾によっても確かめられている。

MBの急性毒性のデータを表3に示した。労働省労

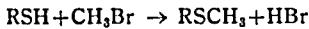
表3. MBの哺乳動物に対する急性毒¹⁹⁾

動 物	濃度 (ppm)	致 死 時 間
Rat	12850	6分の連続暴露で死亡
Rat	5140	24分 "
Rat	2570	42分 "
Rat	162	6時間 "
Rat	81	22時間 "
Guinea Pig	450	6時間 "
Guinea Pig	280	10時間 "
Rabbit	514	30分 "
Rabbit	5140	84分 "
Rabbit	2570	132分 "
Rabbit	514	11時間 "
Rabbit	257	24時間 "

飼育準局によるこのものの大気中での最大許容濃度は、20ppm である。

MBは常温ではガス体であるので、通常毒性を呈する場合、呼吸器系統から取り込まれる。それ以後の薬理機構については判然としていないが、中毒死体の解剖などから、無機態のBrが血液、脳、肝臓、肺、脂肪組織で検出されている。血液のBr含量は、正常では0~1.5mg/100mlであるが、中毒したものでは、8.3~9.2mg/100mlに上昇していた¹⁹⁾。

このようなところから、MBは体内で加水分解を起こすか、あるいは、下記の反応を起こして分解するのではないかと推察されている²⁰⁾。



いずれの反応でも、最終生産物としてMethyl alcoholを生成するようで、実際に、肺、脳、心臓、脾臓、筋肉で、Methyl alcoholとFormaldehydeの微量が検出された²¹⁾。

興味のあることは、MBは無機態Brと異なり、赤血球への透過力をもつといわれている²²⁾。

b) 残留物の毒性

MBは、化学分析の結果からも判るように(後述)、食品中に吸着されると、直ちに、大部分が無機態のBrと一連のメチル化合物に変化するため、MBくん蒸食品で問題となるのは、MBと食品成分間で、生成した分解物である。

Winteringhamらは、MB分解物のメチル化誘導物の主成分であるMethyl Methionin Sulphonium Bromide²³⁾をラットに投与したところ、このものは、ラットの体内で、Methioninに変わり、発育を促進することを確認している。また一連のメチル化合物が体内に取り込まれると酸化分解して、最終産物としてMethyl alcoholができるが、彼らは、実験データに

基いた綿密な推測から、生成されるMethyl alcoholは、量的に、人体に問題にならないことを証明している²⁴⁾。

もう一方の分解物であるBrはKBrの毒性試験から、最低影響量は、人体に対して600mg/60kg/日とされている¹⁴⁾。これはADI(Acceptable daily intake, 1口摂取許容量)に換算すると0~1mg/kg/日となる。

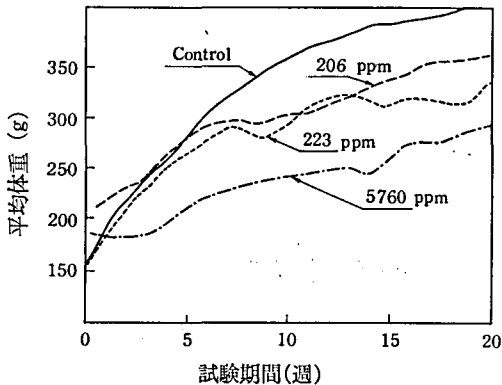
MBくん蒸食品には、残留物として、一連のメチル化誘導物と無機態のBrが生成されるので、毒性を考える場合、実際のくん蒸食品を用いた投与試験が有力な評価法となる。

MBくん蒸食品の毒性試験を、Dudley(1940)²⁵⁾は最初に行なっている。当時、残留するBrは全てMBと考えられていたので、彼のデータでは、分析値のBrを全てMBとしているが、実際には、無機態のBrが大半をしめている。彼が毒性試験を行なった背景をみると、当時、米国では、日本より侵入したマメコガネ(*Popillia japonica*)を駆除するため、MBは大量に使われはじめ、そして、多くの虫とstageに効果的で、操作が簡単などの方法は広く普及した。しかし、この薬剤の毒性の強さから、公衆衛生上、くん蒸食品中の残留物について明らかにする必要が生じたのである。

彼はラットを使った実験では、3通りの試験を行なっている。最初の試験では、MBのtoxic effectの発現をみる目的で、高濃度残留餌(Br 5760ppm)を8週間投与している。その結果、下痢を起こし、体重増加の低下、活力低下、繁殖力の停止をみた。次の試験では、残留量を低くして、(平均Br 1304 ppm)16週間に涉って観察している。そして、ここでは、試験動物の活力低下、睡眠時間の増加、体重増加率の減少、死亡率の増加を認めた。しかし、この試験で、生き残った動物に正常餌を与えると、体調は正常に回復した。3番目の試験では、36匹の若齢ラットを一群として、Br量として、206, 223, 5760 ppmの餌を調整し、20週間に涉って投与している。この体重増加曲線を図1に示した。ラットの体調の観察では、5760 ppm区では、体重増加が著しく抑えられるとともに、肢体の麻痺、ウロコ状の尾、眼球の乾燥、脱毛、食欲減退、無気力、繁殖力の低下がみられ36匹の内15匹が死亡した。これに対して、206, 223 ppm両区では、僅かに体重増加が抑えられたのみで、体調は正常区と同じであったと報告している。

ラットを用いた実験は、その後、1944年に、Spencer²⁶⁾らが行なっている。Br含量262と637 ppmの餌を一年間に涉って投与したが、成長、発育、器官重量、病理的に何等異常を見出してない。

他の動物種を用いた試験では、Dudley²⁵⁾はウサギ

図 1. MB くん蒸餌投与ラットの体重増加曲線²⁵⁾

を使って実験を行っており、3254 ppm の Br 残留餌を投与したところ、12匹のウサギ全部が2週間以内に死亡した。また、67, 75 ppm 両区のウサギは僅かに体重の増加が抑えられ、軽い多飲多渴症と多尿症がみられたが、他の面では正常であった。

犬を使った実験を Rosenblum ら²⁷⁾は行なっている。雌雄ビーグル犬4~6匹を1グループとして、MB 処理餌 (Br 含量, 1389, 2975, 6097 ppm) の体重 1kg 当りの1日摂取量は、35, 75, 150mg) また、同時に NaBr 混合餌 (Br 含量 100mg/kg/日) を一年間投与した。その結果、高濃度区では、活力低下が顕著であった。また、高濃度区と NaBr 区では、流涎、下痢をみたが、その他の点では健全であり内臓器官の解剖所見も異常をみていない。

農薬の食物連鎖による濃縮は、農薬の毒性を倍加し、このことから、農薬の不気味な性質の一端を一層人々に印象づけた。

MB 処理食品の生体内濃縮についての研究例は数が少ない。Lynn ら²⁸⁾は、MB 処理餌を乳牛に与え、分泌ミルクの Br 量を測定した。4頭の牛を一群として、Br 残留量既知の殺物一定量を、未くん蒸飼料に混ぜ、53, 100, 220 ppm の Br 含量餌を調整し、連続投与した。また、純無機態の Br との比較を行なうために、

Br 量を MB 区に合わせた NaBr 区を同時に設けた。その結果を表4に示した。餌料中の Br とミルク中の Br はほぼ比例関係にあった。そして、NaBr との比較では、MB 処理餌の Br は、NaBr の Br よりも約2倍の濃さでミルクに分泌されていた。このことに関して、実験者は、MB 処理餌に含まれているメチル化合物の影響を推定している。また Getzendaner²⁹⁾ らは、食物をニワトリに与え、卵、肉、各組織への Br の移行性について、検討している。MB くん蒸で、410ppm の Br 残留餌を作り、これをベースとして、未くん蒸餌を混合して、51, 102, 161, 206, 410 ppm 試験餌を調整し、4羽を一群とする12のグループに投与した。図2に示すように、卵中の Br 量は、試験日数の経過とともに増え、30~40日後で最高となった。そして、この時期の Br 量は、餌の濃度と殆んど等しい。また、解剖後、組織と餌の Br 量の関係を見ると、血液には1.5倍に濃縮されていた (図3)。しかし、この原因については、明らかではない。

CP

a) 急性毒性

CP は、第一次世界大戦で、ホスゲンなどとともに独軍が毒ガス兵器として用いた点からも毒性の強力なことが判る。このガスの特徴は、強い催涙性を人体に与えることである。現在、この薬剤の許容濃度は、0.1ppm と規制されており、わが国で使用されているくん蒸剤の中で、一番規制は厳しい。

この薬剤の強い刺激性は、くん蒸終了後の倉庫の開放によるエアレーション過程で、たびたび周囲の住民に危害を与え社会問題となっている。

表5に種々動物に対する CP の暴露試験の成績を示した。また、最近、佐藤³⁰⁾は、マウスを用いて、CP の薬量と動物の致死時間との関係を図4のように明らかにしている。

現在までのところ、貯殺害虫防除の目的で処理した CP からの中毒者の臨床例は知られていないので、別の用途での事例を示す。岡田ら³¹⁾は、土壌くん蒸剤に用いられた CP が附近の住民に被害を与え、その内の

表 4. 乳牛の Br 摂取量とミルクへの移行量の関係²⁸⁾

食餌区分	Br 含量 (ppm)	Br 摂取量 (mg/day)	ミルク分泌量 (kg/day)	ミルク中の Br 量 (ppm) (mg/day)	食餌中の Br とミルク中の Br 比 Br (milk)/Br (diet)
MB 処理餌	53	185	13.7	8 109	0.59 Av.
	100	350	13.2	8 106	0.30 0.38
	220	770	13.2	15 198	0.26
NaBr 添加餌	50	175	13.2	2 26	0.15
	100	350	13.2	4 53	0.15 0.18
	200	700	13.2	12 159	0.23

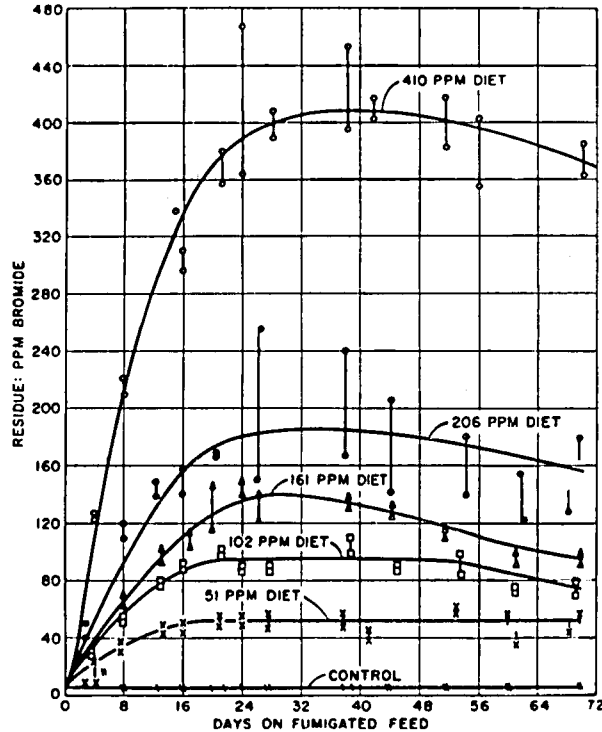


図2. MBくん蒸餌投与ニワトリ(雌)の排卵に含まれるBr量

\ Control △ 161 ppm diet
 × 51 ppm diet ● 206 ppm diet
 □ 102 ppm diet ○ 410 ppm diet

重傷者は、呼吸困難から意識不明に陥ったことを報告している。そして、中毒者の特徴として血圧が異常に低下することを認めている。また、ラットをCPに暴露し、死亡後、解剖し、各組織を検索したところ、気管支に炎症性浸出物を伴った上皮の壊死脱落があり、肺実質には顕著な充血、出血、浮腫がみられ、また、肝臓では類洞の拡張がみられた。そして、多くの血管系は充血し、拡張していた。

一方、CPの細胞レベルでの阻害作用について、平山³²⁾は、このものが強力なSH酵素阻害剤であるとして、コハク酸脱水素酵素の阻害を認めている。

b) 残留物の毒性

CPの殺物中の残留物についての動物試験は、現在のところ皆無といえる。

CPは、 $\text{Cl}-\text{C}(\text{Cl})-\text{NO}_2$ の化学構造を有しているの、

食品中での反応で、発癌性の NO_2^- が生じる可能性もある³³⁾。実際に、土埃くん蒸剤試験で、CP水溶液中に消石灰を添加すると亜硝酸を生成することが確認さ

れている³⁴⁾。また最近では、 $\text{Cl}-\text{C}(\text{Cl})-\text{Cl}$ (Carbon

tetrachloride), $\text{Cl}-\text{C}(\text{H})-\text{Cl}$ (Chloroform) 等、CP

に近縁の塩素系炭化水素は、発癌性を有するとの報告³⁵⁾もあるので、CPくん蒸物の残留毒性に関して、早急に動物試験を行なう必要があるのではないだろうか。

PH₃

a) 急性毒性

PH₃は、くん蒸剤 Phostoxin の主成分リン化アルミニウムと水分の反応によって発生するが、この猛毒ガスは、Phostoxinが使用される以前から、合金の原料 Ferrosilicon、アセチレンの原料カーバイト、船舶航海用の安全ブイの光源に使われているリン化ソーダ等と水分の反応から発生し、事故を起こしていた。1900年から1956年までの統計によると、PH₃による急性中毒事故は59例あり、その内26人が死亡している³⁶⁾。

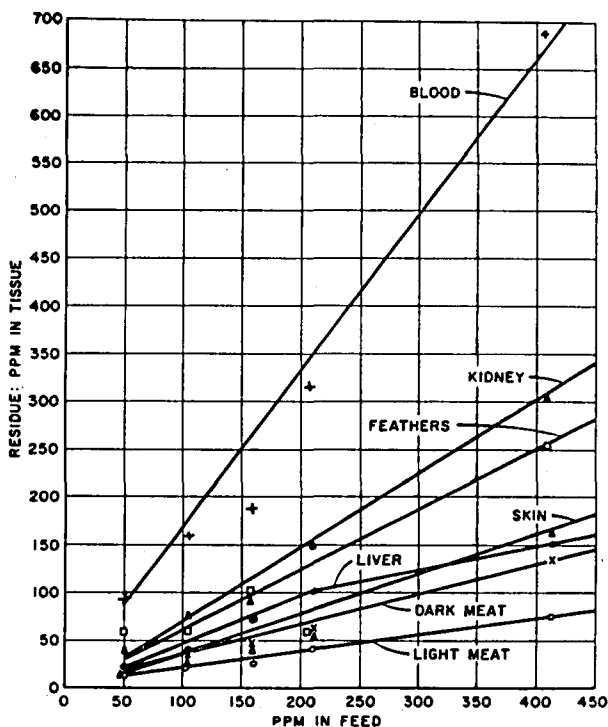


図 3. MB くん蒸餌投与70日後のニワトリ(雌)の各組織中の Br 量

- Light meat △ Skin
 × Dark meat □ Feathers
 ● Liver ▲ Kidney
 + Blood

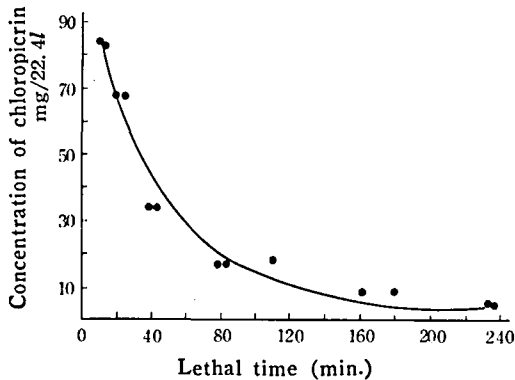
表 5. CP の哺乳動物に対する急性毒¹⁵⁾

動 物	処 法	薬 量	致 死 時 間
Rabbit	腹腔注射	500 mg/kg	20~120分
Rabbit	静脈注射	10 mg/kg	
Cat	皮下注射	10 mg/kg	
Guinea Pig	吸入	110 ppm	20分の暴露で2日以内に死亡
Rabbit	吸入	110 ppm	20分 " 3日 "
Rabbit	吸入	742 ppm	連続暴露で30分で死亡
Cat	吸入	110 ppm	20分の暴露で14日以内に死亡
Dog	吸入	120 ppm	30分の暴露で50%死亡

わが国では、毒性の強いこの薬剤を特定毒物に指定しており、労働省労働基準局により、この薬剤の許容濃度は 0.3 ppm とされている。

種々動物に対する PH_3 の暴露試験の結果を表 6 に示した。動物に対する急性毒試験から、この薬剤は低濃度で致死作用を有し、しかも、くり返しの暴露により蓄積作用が予想されている³⁶⁾。しかし、この蓄積作

用について、Klimmer³⁷⁾ は、4 種の動物(ラット、ネコ、モルモット、ウサギ)を用いて、低濃度の PH_3 に繰返し暴露させたと、1 および 2.5 ppm 区では 800 時間以上の接触でも顕著な毒性症状があらわれず、そして、急激な毒性発現は 5 ppm 以上でみられた(表 7)。このことから、彼は、 PH_3 の蓄積作用を疑問視している。そして、1 および 2.5 ppm 区が、長時間の

図 4. CP 濃度とマウス致死時間の関係³⁰⁾表 6. PH_3 の哺乳動物に対する急性毒¹⁴⁾

動 物	濃度 (ppm)	致 死 時 間
Rat	490	65~75分の連続暴露で死亡
Rat	1060	35~50分 "
Rat	2000~10000	30分 "
Rabbit	10	120分暴露で2日後に死亡
Guinea Pig	25	240分 "
Mouse	50	120分 " 1 "
Cat	25	2, 3, 4時間ずつ1日ごとに暴露3日目に死亡

暴露にもかかわらず、毒性が生じなかった理由として、生体内での酸化解毒によるものと推測している。また Klimmer は、高濃度の PH_3 は肝臓と脳神経に影響することを認めている。同様に、Zipf ら³⁸⁾ は中毒者の脳波を観察して、 PH_3 の脳神経への作用を確認し

ている。

PH_3 の毒性機構については、従来より、一酸化炭素と同様ではないかと予想されていたが、実験的証明は、1962年 Trimbora ら³⁹⁾ によってヘモグロビンに作用を行なうことが明らかにされた。しかし、作用型式は一酸化炭素とは異なり、 PH_3 の作用には多量の酸素が必要であった。 PH_3 の作用に酸素が必要なことは、Bond ら⁴⁰⁾ のゴキブリを用いた実験でも明らかにされた。すなわち、彼らは、炭酸ガス、窒素で酸素を置換した環境下にゴキブリを放置し、これに種々濃度の PH_3 を作用させたところ、致死現象をみる事ができなかった。また、最近、著者ら⁴¹⁾ も、ラットミトコンドリアを用いて、 PH_3 の阻害機構を検討したところ、ミトコンドリアの呼吸を阻害するには、ミトコンドリアそれ自身多量の酸素消費が必要であることを明らかにした。そして、この原因として、 PH_3 は生体膜を酸素の共存なしでは通過できないと推定した。

b) 残留物の毒性

インドで行なった実験⁴²⁾ では、米に対して、Phostoxin 錠 (1錠から 1g の PH_3 が発生) を 1, 5, 10 錠/t で、4 日間くん蒸を行ない、2 週間以上のエアレーションを行なった後、16匹 (8 匹雄、8 匹雌) のラット (重量約 50g) を 4 つのグループに分け、1 グループを無処理区として、他の 3 グループにくん蒸処理米を投与して 12 週間に亘って飼育、観察した。そして、4, 8, 12 週間の 1 週間あたりの体重増と摂食量を比較したところ、無処理区と変りはなかった (表 8)。また、肝臓と腎臓の重量でも違いはなく、血液中のヘモグロビン含量も異常性は認めていない。

表 7. 低濃度 PH_3 の各種動物に対する暴露試験³⁷⁾

PH_3 濃度 ppm	暴露時間	動 物	尿 蛋 白	血 液	肝機能	その他	生 死
1.0	650/816 hrs.	4 Cats	neg	normal	normal	諸臓器変化なし	2匹生存 2匹殺害 (ジステンパーに感染)
		10 Rats	neg	normal	—	上記同じ	全て生存
2.5	820 hrs.	4 Cats	neg	オキシヘモグロビン僅かに減る(?)	normal	肝脂肪の浸潤	全て生存
		4 Guinea pigs	—	normal	—	諸臓器変化なし	全て生存
		10 Rats	1匹のみ Albumin 検出	normal	—	上記同じ	全て生存
5.0	8 times 6 hrs.	3 Cats	Albumin 検出	貧血性	阻害有り	肺の充血	35~45 hrs. 後に全て死亡
		3 Guinea pigs	—	normal	—	肺浮腫 諸臓器充血	24~32 hrs. 後に全て死亡
		10 Rats	Albumin 検出	—	—	上記同じ	27~36 hrs. 後に全て死亡

表 8. PH_3 処理米のラットによる摂食試験⁽⁴²⁾

試験区分	試験前平均体重 (g)		平均体重増加量 (g/rat/week)						平均摂食量 (g/rat/day)		
	♂	♀	4 週目		8 週目		12 週目		4 週目	8 週目	12 週目
無処理区	50.1	49.0	7.2	8.6	7.1	7.2	5.8	5.4	6.9	7.1	7.1
1 tab/t	49.7	49.4	10.5	8.8	8.0	6.9	6.3	5.4	7.2	6.9	7.1
5 tab/t	49.9	49.4	7.9	8.6	7.2	6.6	6.1	5.4	6.6	6.6	6.8
50 tab/t	49.7	49.2	9.1	9.6	77.6	7.0	6.4	5.4	7.0	7.1	7.3

IV. 食物中のくん蒸剤の規制

FAO, WHO の農薬残留に関する合同専門委員会は、1966年に MB と Ethylene dibromide の 2 種のくん蒸剤に対して ADI をそれぞれ無機態の Br として 1mg/kg/day と規定した⁽⁴¹⁾。そして、この ADI をもとにして、MB の各食品別の勧告残留許容量は表 9 のごとく決められている。

表 9. Br の各食品別勧告許容量 (FAO, WHO.)⁽⁴¹⁾

食 品 名	許容量 (p. p. m)
乾燥卵, 香辛料, 薬用植物	400
穀 物 類	50
乾燥イチジク	250
ワニナシ	75
レーズン	100
乾燥モモ	50
乾燥プラム	20
他の乾燥果実類	30
柑橘類, イチゴ	30
他の生鮮果実類	20

すでに小麦中の MB の残留許容量を設定した国*をみると、米国、カナダ、ブラジル、ドイツ、インド、オランダでは、Br として 50 ppm、チェコスロバキア、ニュージーランドでは、20 ppm と規制している。

PH_3 は、ADI は定っていないが、毒性の強いことと、分析技術の精度を考慮して、FAO, WHO では、残留許容量を穀類に対して、0.1 ppm とした⁽⁴¹⁾。そして、その後、小麦粉、製粉加工食品などに対して、0.01 ppm の勧告残留許容量を設定している⁽⁴³⁾。諸外国での PH_3 に対する残留許容量は、ソビエト、東欧諸国、オランダ、カナダ、米国で穀物に対して 0.1 ppm、西ドイツでは 0.05 ppm、チェコでは小麦は 0.01 ppm、他の穀物は 0.1 ppm と規制している。

CP に対しての残留許容量は、いずれの国も設定していないようである。しかし、このことが、CP の安全を保障することではなく、むしろ、現在外国では、CP は穀物くん蒸剤として使用頻度が低いため、規制の必要性が少ないためと解釈すべきである。(ここで

は残留に関する用語の説明は、すでに、本誌上第 36 巻—IV, 199 頁で、宮本氏によって詳細に解説されているので省略した。)

V. くん蒸剤の食品中の残留

MB

MB の残留分析の開始は古く、実用化 5 年後の 1936 年に、McLaine ら⁽⁴⁴⁾によって、カナダで手懸けられている。特に、1939 年から 43 年迄の間には、MB 残留に関して、米国、英国を中心に、約 10 編^(29, 45-51)の報文が発表されている。このように、残留に関して、開発初期から、関心がもたれた大きな理由として、MB のもつ強い毒性が、被くん蒸食品中に移行するのではないかという懸念があったためである。

当時は、現在のように、分析機器が進歩していないので、分析上、最終的に、無機態の Br として測定していた。したがって、この時期には、検出された Br に対して、二通りの見方があった。その一つは、検出された Br は、MB と食品中の成分の反応で生じた無機態であるとする考え方と、他方は、全て、MB の型で残留しているとする推測である。

この疑問を解消する目的で、Dow chemical の Shrader ら⁽⁴⁹⁾は、小麦とチーズをくん蒸し、残留する MB を、methylen chloride で抽出する方法を用いて、くん蒸処理によって、食品中に移行する MB の挙動を検討した。その結果を表 10, 11 に示した。彼らの結果では、有機態 Br は、エアレーションをすることによって、4 日後には、両食品とも、ほぼ完全に消

表 10. 小麦粉中の MB 挙動⁽⁴⁹⁾

エアレーション (hrs.)	Total Br (%)	無機態 Br (%)	有機態 Br (%)
0.5	0.0224	0.0135	0.0089
4	0.0175	0.0135	0.0040
24	0.0159	0.0151	0.0008
48	0.0159	—	—
96	0.0154	0.0149	0.0005
168	0.0149	0.0148	0.0001
Control	0.0010	0.0009	0.0001

* わが国も本年 10 月 1 日より小麦に 50 ppm と規制する見通し。

表 11. チーズ中のMB挙動⁴⁹⁾

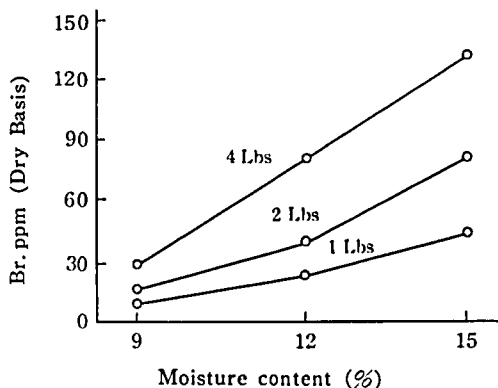
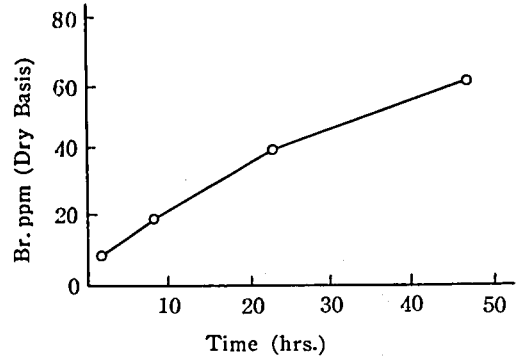
エアレーション (hrs.)	Total Br (%)	無機態Br (%)	有機態Br (%)
0.5	0.0114	0.0047	0.0067
4	0.0093	0.0052	0.0041
24	0.0075	0.0062	0.0013
48	0.0077	0.0072	0.0005
96	0.0071	0.0076	—
168	0.0079	0.0080	—
Control	0.0005	0.0004	0.0001

失した。しかし、Total Br は、1 日後から一定の恒量値を示していた。このことから、彼らは、くん蒸によって、吸着された MB は、食品中の成分と反応し、分解を起こし、無機態 Br として残留すると結論した。その後、Lubatti⁵³⁾、Winteringham ら⁵⁴⁾も、同様な結論を報じた。また、最近では、ガスクロを用いて、通常のくん蒸物には有機態 Br の存在しないことを確認している⁵⁵⁾。そして、さらに、Winteringham⁵⁶⁾らは、¹⁴C-MB を用いたトレーサ実験を行ない、MB は、小麦粉の蛋白成分と反応し、無機態 Br と一連のメチル化誘導物を生成することを明らかにした。

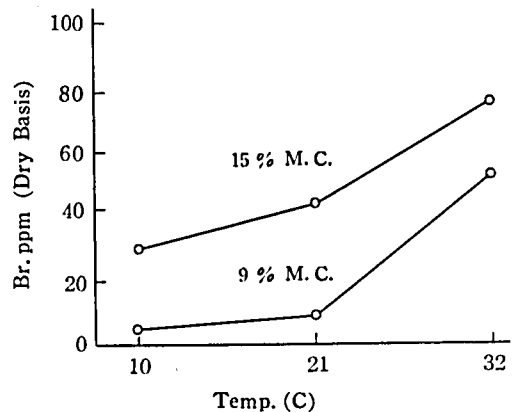
このように、MB くん蒸で、食品中に残留する MB は、エアレーションの過程で分解して、無機態の Br に変化しているの、MB の残留分析では、大部分が、有機態、無機態の区別を行わず、Total Br として表示されている。

MB くん蒸による、食品中の Br 残留量に関するデータは、多数報告されているが、それらの食品の種類ごとの総括的比較を行なうことは困難である。その理由は、食品中の残留量は、処理薬量、くん蒸時間、温度、湿度、くん蒸方法、庫内の貨物量等多くの要因によって大きく影響されるためである。

Lindgren ら⁵⁷⁾は、くん蒸条件と残留量の関係につ

図 5. 薬量と水分含量の残留量におよぼす影響⁵⁷⁾図 6. くん蒸時間の残留量におよぼす影響⁵⁷⁾

いて、放射化分析によって検討している。薬量の増加(図5)とくん蒸時間の延長(図6)は、残留量を比例的に増加させた。また、高温多湿下でのくん蒸は、残留量を急激に増加させることを明らかにしている(図7)。また、品種および成分と残留量の関係について、

図 7. 水分含量と温度の残留量におよぼす影響⁵⁷⁾

Gibich ら⁵⁸⁾は、2 種の小麦、Hard winter wheat と Hard Red Sping wheat を用いて検討している。そして、蛋白含量の多い後者の方が残留量の多いことを明らかにした。さらに、このくん蒸小麦を製粉し、その過程で生じる 7 つのフラクション、A-grade (short patent flour), X-grade (first clear flour), Y-grade (second clear flour), head shorts, tail shorts, bran, germ について Br の分布状態をみた。その結果、flour 部分には Br 量は少なかったが、他のフラクションは、Br 残留量の著しい増加をみている。そして、この Br 量は蛋白量、脂肪量との間に強い相関があることを証明した(図8)。一方、最近、Shuey ら⁵⁹⁾は、同様な実験で Br 含量は Bran, Short で高く検出したが、小麦の品種と残留量との間には、

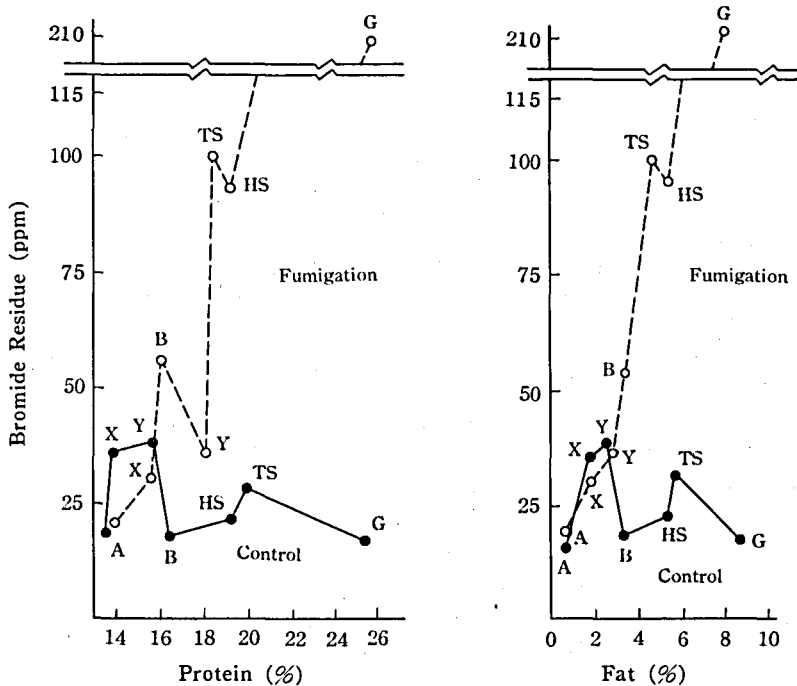


図8. 小麦の製粉フラクション中の Br 残留量と成分蛋白および脂質との関係⁵⁸⁾

A: Short patent flour
X: First clear flour
Y: Second clear flour
HS: Head short

TS: Tail short
B: Bran
G: Germ

相関はなかったと報告している。MB と小麦の蛋白部での反応は、Winteringham ら⁵⁶⁾ がトレサ実験で証明しており、分解の起こる場所は gluten 部分が多く、全体の87%を占める。そして、それより誘導されるメチル化物は、50%の *N*-methyl derivatives, 30%の dimethyl sulphonium, 20%の methoxyl + thiomethoxyl derivatives であるとした。後に白石ら⁶⁰⁾も、MB と蛋白部での反応を RI によって確認している。

食品の種類と残留量の関係を見る場合、先に述べたように、くん蒸条件の違いによって残留量は大きく影響されるので、同一レベルでの比較が難しい。したがって、食品の種類別に残留量の比較を行なう場合、くん蒸が同じ環境下で行なわれる必要がある。そのような観点から、Getzendaner ら⁶¹⁾ は薬量、温度、くん蒸時間、くん蒸容器の条件を揃え、数多くの加工食品について、MB くん蒸を行ない、Br 残留量を蛍光 X線法と Kolthoff-yutzy の修正法により分析した。その結果を表12に示した。いままでは、経験的に、脂質分は MB を溶存させるので、残留量が多いとされて

いたが、バター、チーズ、ミルク等、脂質分の多い食品中の残留量が意外に少ないことには興味をもたれる。一方、穀物については Seefeldt ら⁶²⁾ の報告がある。彼らは、米、小麦、大麦、大豆、トウモロコシ、ピーナッツ、レンズ豆、タバコ等を 40g/m³ の MB で24時間くん蒸を行ない、残留 Br を Kolthoff-yutzy 法と比色法で検出したところ、3日間のエアレーションで、大豆を除いて他のものは全て法的規制の 50 ppm 以下になった(表13)。また、小麦、ライ麦、大麦に対して 40~200g/m³ で、24~96時間のくん蒸を行なったところ、ライ麦の1点を除いて他のものは、50 ppm 以下になるのに7~14日のエアレーションを要した(表14)。そして、彼らは、他の食品も検討して、高蛋白含量の豆類、fish meal の MB くん蒸は、残留量が高く推奨できないとしている。

現在、MB は多くの食品類に使用されているが、その食品流通ルートを通じての実態はどのようなものだろうか。このような観点の目安になるものとして Duggan ら⁶³⁾ の研究がある。彼らは、一般に出回っている食品中に混入している殺虫剤の種類と混入量

表 12. M.B.くん蒸による各種食品中の Br 残留量⁽⁶¹⁾

残 留 量*	食 品 名
0~5	ベーキングパウダー, バター, チューインガム, コーヒ(焙焼), マカロニ, マシュマロ, マーガリン, ショートニング, 粉末タピオカ, 茶, 乾燥イースト
5~10	ブレイクファストセリアル(調理前), ケーキミックス, キャンディ, チーズ, ショウガ(粉末), ドライミルク, ニクズク(粉末), ホットケーキミックス, 唐辛子(粉末)
10~15	ニッケイジュ(粉末), コーヒ(生, 砕片), ココア
15~20	アマトウガラシ, 牛肉片, ジェラチン, ウドン, ピーナッツ, パイミックス
20~30	コーンミール, クリーム(小麦), ウィンナーソーセージ, ブタ肉片, 米粉
30~40	ベーコン, 配合飼料, ドッグフード(dry), 小麦粉(白粉, 全粒粉)
40~50	大豆粉
75~100	パルマーチーズ
100~125	乾燥全卵(粉末)

* MB 16g/m³ に換算した残留量 (ppm)表 13. 各種穀物, 種子, タバコのMBくん蒸による Br 残留量⁽⁶²⁾

試 料 名	未 処 理 (ppm)	Br 残留量 (ppm)			水分含量 (%)
		エアレーション日数			
		3	10	17	
大 麦	nil	3.6	2.1	1.6	5.3
小 麦	nil	15.2	13.7	13.0	3.4
トウモロコシ	nil	17.6	16.6	13.8	4.65
米 (ビルマ産)	8.7	42.0	37.0	34.8	4.55
米 (スペイン産)	2.2	31.4	30.4	28.1	3.55
大 豆	5.2	174	156	144	2.3
レ ン ズ 豆	nil	11.2	10.3	9.0	2.95
落 花 生	nil	46	38	29.0	5.6
タ バ コ	—	65	26.4	24.0	7.5

くん蒸条件 薬量 40g/m³ 時間 24hrs.表 14. 薬量とくん蒸時間の違いによる各穀物中の Br 残留量⁽⁶²⁾

穀 物 名	薬 量 (g/m ³)	くん蒸時間 (hrs.)	未処理 (ppm)	Br 残留量 (ppm)					
				エアレーション日数					
				0	1	3	7	14	21
小 麦	40	96	2.7	123	54	53	32	—	32.4
	80	48	2.7	54	—	—	—	43	—
ライ麦	40	96	0.8	101	—	89	—	83	83
	40	96	0.8	78	—	49	—	44	—
	80	48	0.8	45	—	—	—	29	—
大 麦	40	96	0.4	53	40	—	22.6	17.5	6.7
	80	48	0.4	32	—	—	—	12.0	—
	100	48	3.2	—	—	69	40	—	34
	200	24	3.2	—	—	—	34	24.5	17.9

を、1964年6月から翌年の4月まで、ボストン、カンサスシティ、ロスアンゼルス3地域の18商店から182種の食品を集め、それを Total diet 法によって、調理後、摂食寸前の時点で分析している。表15に示し

表 15. 調理後の食物中の農薬残留量⁶³⁾

農 薬 名	全試料 検出点数	216残留分析 感度以下 の点数	残留量の範囲 (ppm)
Br	178		0.7-261.6
DDT	85	4	0.003-0.862
DDE	82	24	0.003-0.915
TDE	48	6	0.003-0.291
Dieldrin	46	7	0.003-0.142
Lindane	37	13	0.003-0.21
Heptachlor epoxide	33	9	0.003-0.082
Carbaryl	15	2	0.2-0.5
BHC	14		0.004-0.141
Aldrin	13	5	0.003-0.014
Endrin	11	6	0.004-0.017
2,4-D	10	1	0.02-0.158
As ₂ O ₃	6		0.10-4.7
Dithio-carbamates	5		0.4-0.8
Kelthane	4		0.108-0.166
Chlorbenside	4	1	0.010-0.038
PCP	3	1	0.02-0.03
TCNB	2		0.011-0.216
Heptachlor	2	1	0.008
Tedion	2		0.006-0.044
Perthane	1		0.016
TBA	2	1	0.02
PCNB	1		0.003
MCP	1	1	—
Chlordane	1		0.033

たように、Br の残留は他の薬剤に比べ圧倒的に多く、しかも、高濃度で検出されている。しかし、この報告に対して Heywood⁶⁴⁾は、Br, Asは海水や土壌など自然界に広く存在しているので、表記の Br の全てがくん蒸剤由来のものとするのはおかしいと批判している。例えば、バージニア州の海岸地帯では、その土壌中には10~20 ppm も Br があり、ここでの栽培植物は Br を取り込む可能性が十分にあることを述べている。しかし、彼も、穀物中の Br 含量は、大部分が MB や Ethylene dibromide によるくん蒸に起因すると認めている。

くん蒸剤は、現在、貯穀害虫防除の目的で一般的となり、世界各地で広く使用されている。このようなところから、貿易を通じて輸入される穀物、種子類の多くは、すでに生産国で船積み前にくん蒸剤の処理をうけていることが予想される。Thompson⁶⁵⁾は、1963年から1968年まで5年間に亘って、英国に輸入されたトウモロコシ、豆類、ナッツ類の Br 含量を分析している。

トウモロコシは、155の sample のうち、75%が 50 ppm 以下であったが、300 ppm の高残留のものもあった(表16)。豆類は大部分が 50 ppm 以下であったが、インゲン豆の3点は 100 ppm 以上を示した(表17)。ナッツ類では、11の国々から輸入した南京豆の164の試料のうち、ザンビア産のものは残留量が多く最高 388 ppm を示した。Walnuts, Almond は 100 ppm 以上のものはなかったが、Brazilnuts では2点が 100 ppm 以上の残留を示した(表18)。

彼は、100 ppm 以上の残留を示すナッツ類は、くん蒸を一度以上行なっていると推察している。そして、実際、輸入ナッツを検査上英国でくん蒸を行なったところ、試料中の Br は著しい増加をみた。表19に、落

表 16. 英国で輸入したメキシコ産トウモロコシの Br 残留量⁶⁵⁾

分析年月	試料数	濃度範囲 (ppm)	濃度別試料分布数		
			<50 (ppm)	50-100 (ppm)	100< (ppm)
1965 9	10	46-125	1	8	1
1965 11	16	11-60	15	1	—
1966 3	13	10-34	13	—	—
1966 3	5	30-86	3	2	—
1966 5	16	10-225	13	2	1
1966 5	15	nil-300	12	—	3
1966 7	19	nil-300	16	1	2
1967 1	10	37-96	1	9	—
1967 2	13	3-93	12	1	—
1967 2	38	10-90	31	7	—
Total	155		117	31	7

表 17. 英国で輸入した豆類の Br 残留量⁶⁵⁾

豆 名	輸 入 先	試料数	濃度範囲 ppm	濃度別試料分布数		
				<50 ppm	50~100 ppm	100< ppm
アオイ豆	マダガスカル	1	4	1	—	—
	南アフリカ	1	66	—	1	—
インゲン豆	東アフリカ	1	28	1	—	—
	マラウイ	5	15-156	3	1	1
	南アフリカ	3	12-41	3	—	—
	タンザニア	6	43-107	3	2	1
	ザンビア	1	190	—	—	1
レンズ豆 (Green) (Red split)	レバノン	1	5	1	—	—
	レバノン	1	3	1	—	—

表 18. 英国で輸入したナッツ類の Br 残留量⁶⁵⁾

輸 入 先	船便数	試 料 数	濃度範囲 (ppm)	濃度別試料分布数		
				<50 (ppm)	50~100 (ppm)	100< (ppm)
Groundnuts						
ブラジル	4	4	16-36	4	—	—
中国	7	7	nil-14	7	—	—
エチオピア	3	4	6-14	4	—	—
インド	5	8	2-86	5	3	—
マラウイ	18	29	4-177	11	13	5
メキシコ	2	4	5-12	4	—	—
ナイジェリア	7	10	1-148	9	—	1
南アフリカ	28	39	2-170	32	4	3
タンザニア	8	9	4-89	7	2	—
米国	3	8	3-45	8	—	—
ザンビア	31	42	trace-388	17	16	9
Total	116	164		108	38	18
Walnuts						
中国	4	4	nil-60	3	1	—
フランス	10	11	nil-22	11	—	—
インド	22	28	5-97	18	10	—
イタリア	3	3	5-8	3	—	—
パキスタン	1	1	10	1	—	—
トルコ	1	1	4	1	—	—
Total	41	48		37	11	—
Almond						
キプロス	2	2	3-24	2	—	—
ポルトガル	4	4	6-53	3	1	—
スペイン	5	5	nil-43	5	—	—
米国	1	1	18	1	—	—
Total	12	12		11	1	—
Brazilnuts						
ボリビア	1	1	45	1	—	—
ボリビア	1	1	23	1	—	—
ブラジル	2	2	97-167	—	1	1
不明	4	5	29-107	3	1	1
Total	8	9		5	2	2

表 19. 落花生の再くん蒸による Br 残留量の増加⁽⁶⁵⁾

輸入先	船便数	Br 残留量 (ppm)		増 加 ppm
		入港時	検査くん 蒸後	
イ ン ド	2	5	20	15
		31	71	40
マ ラ ウ イ	4	42	80	38
		141	203	62
		96	62	—
		6	70	64
メ キ シ コ	1	8	28	20
ナイジェリア	1	18	63	45
南アフリカ	6	117	120	3
		28	42	14
		170	166	—
		7	13	6
		2	78	76
タンザニア	4	23	43	20
		29	33	4
		37	33	—
		77	96	19
ザンビア	8	52	83	31
		13	48	37
		nil	13	13
		130	143	13
		105	104	—
		16	20	4
		35	60	25
不 明	3	52	64	12
		nil	33	33
		1	31	30
		95	120	25

花生の輸入時の Br 量とくん蒸後の Br 量の増加を示した。このようなことから、くん蒸の繰返しは、残留量を著しく増加させるので注意が必要である。

CP

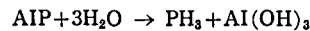
いままで、CP の食品中の残留量についての検討は、殆んど行なわれていない。その大きな理由は、殺虫力、浸透力、脱離性、気化性等、くん蒸剤として具備する性質に優れている MB の出現で、諸外国では、殺物くん蒸剤として CP を余り使用しなくなったためである。しかし、わが国では、表 2 に示したように、殺物くん蒸剤として重要な位置にある。その理由として、このくん蒸剤は強い殺菌力を有しているため、防黴効果を期待しているためである。

現在までのところ、CP の残留分析の報文は、1965 年、Getzender ら⁽⁶⁶⁾によって行なわれているのみである。

彼らは、小麦粉、小麦フレーク、エンドウ豆、ソラ豆、トウモロコシ、プロイラー飼料を一定容量のくん蒸容器に入れ、CP 薬量を変えて、常圧および減圧 (300 mmHg) くん蒸を 24 時間行ない、くん蒸後、エアレーション中に経時的に残留量を測定している (表 20)。エアレーション初期では、減圧くん蒸の小麦粉、小麦、プロイラー餌は残留量が極めて高いが、時間の経過とともに減少している。しかし、小麦粉は、30 日後でも 7~8 ppm の CP が残留している。一方、くん蒸した小麦粉でビスケットを作り、その残留量を検討したところ、減圧くん蒸のものは、ビスケット中にまで CP が移行することが判った (表 21)。

PH₃

くん蒸剤として使用される PH₃ は、通常、Phostoxin と空気中の水分との反応によって生じる。Phostoxin は、主成分であるリン化アルミニウムと補助剤として微量の炭酸アンモンを含有しており、リン化アルミニウムは次式の反応によってリン化水素 (PH₃) を発生する。



この PH₃ は、大気中では重合して、発火性のジホスフィン (P₂H₄) を生じるので、これを抑えるため、炭酸アンモンを加えて、水分との反応により炭酸ガスを発生させている。

PH₃ の残留に関しては、戦前より PH₃ をくん蒸剤として使用していたドイツで、1942 年 Tornow⁽⁶⁷⁾ によって、PH₃ の残留分析が行なわれた。しかし、初期の分析法は精度が悪く、データの信頼性は疑われる。その後、1962 年米国の Bruce⁽⁶⁸⁾ らによって、本格的に、Phostoxin くん蒸後の穀物中の PH₃ 残留量について検討が行なわれた。彼らは、60 gallon のファイバードラムをくん蒸室として、薬量およびくん蒸条件を変え、試料中の PH₃ 残留量を分析した。その結果を表 22 に示した。ここでの分析は、条件が記していない限り、エアレーションを行わずに、直ちに分析している。この表から判るように、完全密封条件でのくん蒸は、3.03 ppm の高残留量を示したが、7 日間のエアレーションで、0.0041 ppm に減少した。また、繰返しのくん蒸は、顕著に残留量が増加している。しかし、温度と残留量の関係は明らかでなかった。彼らは、また、実際にサイロを使って小麦をくん蒸し、PH₃ 残留量についても検討した。この実験では、薬量を種々変え小麦をくん蒸し、PH₃ 残留量を調べたが、薬量と残留量との相互関係は明らかでなかった (表 23)。

オランダ⁽⁴¹⁾で小麦に対して、Phostoxin 3~6 錠/m³ でくん蒸後、48 時間のエアレーションを行なった後、分析したところ、全て、0.005 ppm 以下であった。同様な結果は、ドイツで⁽⁴¹⁾、小麦、小麦粉、大麦、米に

表 20. 穀類中の CP 残留量⁶⁶⁾

試 料 名	条 件	薬 量 Lb/1000Ft ³	エアレーション中の残留量の経時変化 (ppm)						
			<1 日	1 日後	2 日後	4 日後	10 日後	20 日後	30 日後
小 麦 粉	減 圧	2	61	24	19	16		6	7
	減 圧	4	146	52	29	19		8	8
	常 圧	1½			3.6		1.9		0.9
小 麦	減 圧	2	53	12	4	3.5		0.5	0.9
	減 圧	4	119	15	13	8		0.7	2
	常 圧	1½	1.7				0.3		0.2
トウモロコシ	減 圧	2	9	6	5	5		4	1
	減 圧	4	21	13	9	7		5	3
ブ ロ イ ラ ー 餌 料	減 圧	2	66	43	30	21		9	8.5
	減 圧	4	105	96	86	50		18	15.5
豆 類	減 圧	2	1.6	1.4	0.6	0.8		0.6	0.8
	減 圧	4	3.1	2.7	1.6	1.3		1.5	0.9

表 21. くん蒸小麦粉で製造したビスケット中の CP 残留量⁶⁶⁾

くん 蒸 法	薬 量 Lb/1000Ft ³	エアレー ション日数	残留量 (ppm)	
			小麦粉	ビスケット
減 圧 {	4	0	146	3.9~6.9
	4	0	147	26~28
	2	4	16	3.7~5.7
	2	4	17	1.8~2.3
常 圧 {	1½	2	3.7	0
	1½	2	3.7	0

Phostoxin を 2~30 日処理した後の分析で得られている。また、1966 年オランダ¹⁴⁾で、ロッテルダムとアムステルダム港に入港した輸入穀物中の PH_3 残留量を調査したところ、99 の試料の内、1 点が 0.3 ppm で、他のものは、最高で 0.04 ppm であった。また、 PH_3 くん蒸の繰り返し、残留量におよぼす影響について、Matthews ら⁶⁹⁾は、小麦を 3 年間貯蔵し、その間、Phostoxin (6 錠/t) で 8 回のくん蒸を行ない、12 期間に分けて試料を採り製粉後のパテント粉中の PH_3 残留量を調べたところ、2 年目までは 0.001~0.009 ppm であったが、最終年の後半には 0.021 と 0.022 ppm になった (表 24)。

いままでのデータから、Phostoxin くん蒸によって毒成分の PH_3 は残留量が少なく、特にエアレーションを行なうと、その殆んどが消失してしまうことが判る。しかし、 PH_3 の被くん蒸物への吸着は、1968 年 Berk⁷⁰⁾によって、予想外に多いことが明らかとされた。彼は、小麦、大麦、カラス麦、亜麻、小麦粉を

PH_3 濃度 108~432 ppm で完全密閉容器でくん蒸した後、くん蒸後、窒素ガスでエアレーションを行なった後、試料中の PH_3 残留量を分析したが、全ての試料で PH_3 を検出しなかった。しかし、彼は、窒素ガスでエアレーションして追出した PH_3 を塩化第二水銀溶液に集め回収率を測定したところ、温度、湿度、試料の種類、形状によって大きく影響を受けることを認めた。特に温度が上昇すると回収率が減少するところから、この現象は、 PH_3 と試料との間で起こる化学的吸着 (chemisorption) であるとした。図 9 に PH_3 の小麦に対する化学的吸着と温度、時間の影響について示した。-12°C の低温では殆んど吸着をみなかったが、温度の上昇とともに吸着量は増え、35°C、50°C では、投入した PH_3 の全てが小麦と反応している。

最近、 PH_3 の化学的吸着について、Berk ら^{71,72)}は、ガスクロを用いたユニークな方法で再確認している。彼らの方法は、ガスクロ用カラムに粉碎した穀物を充填し、微量の PH_3 ガスを注入し、キャリアガスとともにカラム中の試料層を通過させ、Flame Photometric Detector で検出し、ガラス粒充填カラムとの比較を行ない、 PH_3 の吸着量を検討している (分析法については別に述べる)。この結果でも、 PH_3 と穀物試料との間に化学的吸着現象が生じることを証明している。

Berk が化学的吸着を確認する以前に、Bruce ら⁶⁸⁾は、 PH_3 は試料と反応を起こして、最終的にはリン酸となるのではないかと予想をたてて、高濃度 PH_3 処理小麦のリン酸含量を分析したが、小麦中にはリン酸はもともとあるので、識別が決定的なものではなかつ

表 22. Phostoxin くん蒸による PH₃ 残留量⁽⁶⁸⁾

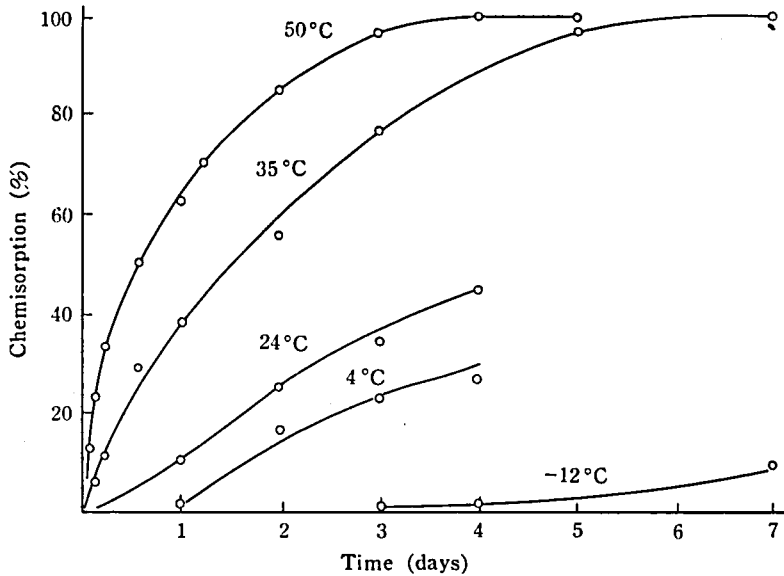
穀 類 名	薬 量 (*錠/t)	温 度 (°C)	条 件	処理日数 (day)	PH ₃ 残留量 (ppm)
小 麦 California red wheat	10	常 温	—	5	0.035
				12	0.061
	10	常 温	—	5	0.031
				8	0.12
				11	0.062
				12	0.018
	40	常 温	エアレーション前	6	0.27
			エアレーション後	6	0.015
	40	常 温	破 碎 小 麦	3	0.28
				5	0.11
				7	0.014
				10	0.0015
	57	常 温	完 全 密 封	4	3.03
			7 日間のエアレーション		0.004
	40	常 温	上記を再くん蒸	2	2.28
40	7	—	2	0.08	
			5	0.18	
			8	0.12	
	40	43	—	2	0
			7	0.21	
			9	0.002	
Hard Indho Winter wheat	40	常 温	—	2	0.71
			7	0.015	
トウモロコシ	40	常 温	—	3	0.25
			12	0.014	

* 1 錠より 1g の PH₃ を発生する表 23. Phostoxin くん蒸小麦の PH₃ 残留量⁽⁶⁹⁾

No.	薬 量 (*錠/t)	くん蒸日数 (day)	条 件	PH ₃ (ppm)
1	2	5	—	0.004
2			エアレーション	0.006
3			No. 2 を水洗	0.003
4	3	5	—	0.046
5			エアレーション	0.006
6			No. 5 を水洗	0.0
7	4	6	—	0.017
8			エアレーション	0.012
9			No. 8 を水洗	0.003
10	6	5	—	0.013
11			エアレーション	0.012
12			No. 11 を水洗	0.0

* 1 錠より 1g の PH₃ を発生する表 24. 3 年間に 8 回の Phostoxin くん蒸を行なった
小麦から製粉したパテント粉中の PH₃ 残留量⁽⁶⁹⁾

くん蒸日	試料採取日	PH ₃ 残留量 (ppm)
1965 Apr. 15	1965 Apr. 22	0.007
	July 15	0.001
	Oct. 22	0.002
Oct. 15	1966 Jan. 15	0.005
	Apr. 1	0.004
	July 14	0.005
1966 May 15	Nov. 15	0.004
	1967 Mar. 15	0.009
	May 14	0.002
July 15	July 14	0.002
	Nov. 15	0.021
	1968 Mar. 15	0.022

図9. PH_3 の化学的吸着におよぼすくん蒸温度と時間の影響⁷⁰⁾

た。その後、1970年、カナダの Robinson ら⁷³⁾は、 PH_3 の作用機構を研究する目的で、 ^{32}P を用いて種々実験を行ない、小麦中で $^{32}\text{PH}_3 \rightarrow \text{H}_3^{32}\text{PO}_4$ になることを証明した。彼らは、リン酸への反応系路を下記のようになとしてしている。

- (1) $2\text{PH}_3 \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
diphosphin
- (2) $\text{P}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + 1\frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_2$
hypophosphite
- (3) $2\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_3$
phosphite
- (4) $2\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_3\text{PO}_4$
ortho-phosphate

同じく、Tkachuk⁷⁴⁾ は、 $^{32}\text{PH}_3$ を用いて、小麦、小麦粉、亜麻、ナタネ種子をくん蒸したところ、揮発性の $^{32}\text{PH}_3$ の残留は検出しなかったが、表25に示すように $^{32}\text{PH}_3$ との反応物を多量に検出した。そして、さらに、小麦中の ^{32}P 残留物の組織分布を調べたところ、ふすま85%、胚乳12%、胚芽部に4%の比率で検出した。そして、彼は、残留 ^{32}P 化合物は、水溶性と非水溶性の二つの形態で小麦中に存在することを認め、水溶性 $^{32}\text{P}_4$ 化合物は、TLC によって hypophosphite と pyrophosphate ($\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7^{--}$) が主要化合物であったが、彼らの実験では、Ortho-phosphate は検出されなかった。一方、非水溶性 ^{32}P の存在様式についても現在のところ明らかでない。しかし、 PH_3 の化学的吸着に対して、Phostoxin 製造メーカーの研究陣は、Berk⁷⁰⁾ の方法を追試して、Berk の言う吸着現象は、エアレーションの不備と温度上昇にともない、ゴム栓からの

表25. 小麦と油種子に対する $^{32}\text{PH}_3$ の吸着⁷⁴⁾

試料名	試料量 (g)	$^{32}\text{PH}_3$ 濃度 (ppm)	吸着 $^{32}\text{PH}_3$ (%)
小麦	70	14.3	37
	25	11.8	7
小麦粉	50	10.2	14
	50	9.9	17
亜麻種子	25	9.5	28
	59	13.4	45
	58	12.0	47
ナタネ種子	25	14.2	27
	57	12.8	34
	58	10.3	54

漏洩によるもので、実験上の不手際から生じたものと反論した⁷⁵⁾。また彼らは、 ^{32}P は ^{31}P に比較して酸化を受けやすいと ^{32}P を用いた PH_3 吸着の結果を疑問視している。しかし、Robinson⁷⁶⁾ は、 ^{31}P の酸化物を放射化分析 (ANN) によっても確認しており、現在のところ PH_3 の化学的吸着は確実なものと考えられる。

VI. くん蒸剤の残留分析法

農薬の残留が、急激に社会的問題となった背景には、動物を使った毒性試験の結果と併せて、分析方法の著しい進歩が大きな役割を果している。特に、ガスクロ法の発達には、いままでの分析法では、検出できなかった微量の農薬を人体の組織や自然界のおもわぬところで、確認している。

くん蒸剤の残留分析法も時代とともに変遷があり、データの解析も分析法を十分認識して行なう必要がある。そこで、ここでは、MB、CP、 PH_3 の3種のくん蒸剤の残留分析法について紹介する。

MB

くん蒸剤の中で、群をぬいて、分析されており、分析法も相当数開発されている。表26に、種々の報文をもとにして、MBの残留分析方法と、その使用報文数を年代別に示した。

表 26. Br 分析法の年代別使用頻度

分 析 法	1936～ 1950	1951～ 1965	1966～ 1971
Kolthoff-Yutzy の 修正法	11	7	5
蛍光X線法	—	2	3
ANN	—	1	—
比 色 法	—	1	2
ガスクロ	—	—	1
そ の 他	—	4	—
不 明	4	11	—

MBの残留物で問題となるのは、分解物の無機態のBrなので、MBの残留分析法の多くは、無機態、有機態の区別を行わずに、食品中のTotal Br量の測定を行なっている。しかし、もし、微量でも残留していたら、毒性の点で極めて、危険なMBの検出法もいくつか試みられている。そこで、ここではTotal Brの分析とMB分析を分けて述べる。

A. Total Br 量の分析法

1. Kolthoff-Yutzy 法の改良によるBr残留の分析

この方法は、Stenger⁴⁵⁾、Shrader ら⁴⁶⁾によって、残留Brの定量に改良されたもので、古くから使用され、また、一番多く用いられている方法である。この原理は、食品中のBr化合物をアルコール性カリ液で、全て、無機態に変え、灰化、酸化して、 BrO_3^- として、KIと反応させ、生じたヨウ素をチオ硫酸ソーダで容量分析する方法である。滴定法には、他にVolhard法があるが、白石ら⁷⁷⁾の報文を参照していただきたい。
方法 5～10gのSampleを秤量後、10ml容のニッケルルツボに移し、それに40mlの2.5%アルコール性加里液を攪拌しながら加え、1時間放置する。その後、ルツボをウォーターバス上にのせ、アルコール分を除去する。さらに、乾燥を完全にするため、110°Cの乾燥器に数分間放置する。そして、苛性ソーダのペレットを10g、乾燥物をおおうようにして加えて、1～2時間、ホットプレート上で、発泡、発煙のとまるまで反応させる。この後、ルツボをマッフルに移し、内容物が溢れないように注意しながら、温度を600°Cに上げ、熔

融させる。途中で、有機物を完全に酸化するため、加熱中のルツボを出し、過酸化ナトリウム数mgを溶解物に静かに加え、再度マッフルに入れ、固型分がルツボ壁に、十分密着するように、再熔融する。熔融は、1時間程行なう。そして、冷却後、75mlの水を加え内容物を溶解させる。溶液は、400ml ビーカーに移し、約50mlの6N HClで中和後、沸騰させ、過酸化物を分解し、液量を100～125mlに濃縮する。濃縮液を、濾紙で、濾過して、不溶物を除き、500mlの三角フラスコに移す。この時点では、濾液は微酸性であるので、メチルレッドを指示薬として、3N 苛性ソーダを加え中和する。この時の液量は、約150mlである。そして、2gの Na_2HPO_4 と5mlの次亜塩素酸ソーダを攪拌しながら加え、沸騰させる。沸騰1分後に5mlのNaF (50gを水を加えて100mlに溶解する) 溶液を加え、沸騰をさらに2分間続ける。冷却後、数滴の1%モリブデン酸ソーダ溶液、0.5gのKI、25mlの6N H_2SO_4 を加える。そして、直ちに、0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ で、澱粉溶液を指示薬として滴定を行なう。1mlの0.01 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ は、0.1332mgのBrと当量関係にある。この方法の感度は1 ppmである。

竹原⁷⁸⁾によると、この方法で、種々試料のBrを測定したところ、くん蒸直後の試料では、不正確な結果が生じた。この原因は、くん蒸直後では、未分解のMBが残留し、このものが、分析過程中揮発するためである。これを避ける目的で、Mapes ら⁷⁹⁾の分析法に準じて、アルコール性カリに少量のEthanalamineを加えると、くん蒸直後の試料に対しても良好な結果をみている。

2. 比色法

ドイツで、Feuersenger ら^{82,80,81)}によって行なわれた方法で、精度はそれほど高くないが、滴定法に比べ操作が容易である。

方法 3gの試料を、2.5%アルコール性加里20mlに24時間浸漬後、灰化を行ない、灰分を稀硫酸で溶解させ、これを濾過し、濾液を15～20mlに濃縮する。これにPH 4.6～4.8の酢酸-Buffer 20mlを加える。この溶液に、最初、2mlのフェノールレッド溶液を加え、さらに、2mlのChloramin T溶液を加えて、ブロムフェノールブルーを生成させる。この際、Chloramin Tを加えてから、正確に、1分後に2mlの2.5% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液を加えて発色を停止させる。そして、水にて稀釈後、585m μ で、比色を行なう。この方法での誤差は、20 ppm $\pm$ 12%である。この方法による回収結果を表27に示した。

3. 蛍光X線法

この方法は、Dow chemicalの研究陣によって、MB残留分析に応用された方法で、迅速に多数の試料

表 27. 比色法による Br 回収率⁽⁵²⁾

Added Br	Br Recovered			
	No. 1		No. 2	
(μ g)	(μ g)	(%)	(μ g)	(%)
50	28	56	48	96
100	60	60	79	79
200	127	64	166	83
300	224	75	236	77
500	449	89	453	90
1000	825	83	935	94
Av.	—	71	—	86

を処理することが可能である。しかし、感度は滴定法より劣り、5 ppm で誤差 $\pm 10\%$ である。

この方法の詳細は、他の成書に譲ることにして、ここでは、大まかな原理と方法について述べる。

一次X線を物質にあてると、X線は、物質によりエネルギーを吸収され、長波長側にずれて放射される(特性X線)。そして、この特性X線の波長と原子番号の間に、 $1/\lambda \propto Z^2$ の関係があるので、波長から元素を同定でき、また、特性X線の強度を知ることによって、定量化できる。

方法 実際に、Getzendaner ら⁽⁵¹⁾が行っている方法は、試料の一定量をボールミルで粉碎し、直径、 $1\frac{1}{4}$ インチの金属製 Sample Ring に入れ、これに底板をあてて、Sample Press にセットし、上から、ピストンで30,000ポンドの圧力を加えて圧縮成形する。そして、成形された試料を Sample Ring をつけたまま試料室にセットして、タングステン電極から発生した一次X線を試料にあて、放射する特性X線をLiF結晶を通し、分光させ、その強度をシンチレーションカウンターで記録している。この方法の欠点は、高水分食品の測定に適用できないことである。

4. NAA 法 (中性子放射化分析)

この方法の原理は、人工放射能を応用した分析法で、試料に高エネルギーの中性子を照射し、核反応を起こさせ、目的の元素から生じた放射性核種の放射能強度を測定することによって分析する方法である。

穀物中の Br 分析で、この方法を用いたのは、現在までのところ、カリフォルニア大の Lindgren ら⁽⁵⁷⁾によって試みられたのみである。彼らの方法は、小麦 5g を Triga Type の中性子炉で、中性子束密度 1.8×10^{12} 中性子/cm²・sec の中性子を30分照射させ、生じた核種 ⁸²Br の γ -スペクトルを、マルチチャンネルアナライザーで記録し、放射線強度を測定している。この方法は、高度のテクニックを要することと、高価な点が短所であるが感度は高い (0.01 ppm まで可能)。

5. ガスクロによる無機態 Br の定量法

ガスクロ法は、高沸点物の検出に利用できないので、MB くん蒸で生じる Br 残留量の分析には、いまだで使用されていなかった。しかし、最近、Heuser ら⁽⁵⁵⁾は、無機態の Br を Ethylene oxide と反応させ、揮発性の Bromohydrin (2-bromoethanol) に変え、ガスクロ法で分析を可能にした。

方法 5g の試料を Acetonitrile (20ml)、Ethylene oxide を 4% vol 溶かした di-isopropyl ether (5ml)、0.6 N 硫酸 (5ml) の 20°C の混合液に浸漬し、時々振り混ぜて4時間放置する。そして、これの上澄液の約 10ml を 25ml ガラス栓付メスシリンダに移し、これに、2g の硫酸アンモンを加えて、激しく振動する。その後、放置して、二つの液層に分離させ、これの上層液 5ml をとり、別のシリンダーに移し、無水硫酸ソーダ 1g を加え激しく振る。そして、これを30分放置する。脱水されたこの上澄液 0.5~5 μ l をガスクロを使って分析する。Bromohydrin のリテンションタイムは、下記条件で6分である。この方法によると 0.07 ppm の Br の検出が可能である。

ガスクロ条件

カラム: 2m $\times$ 3.2mm (O. D) ステンレススチール
充填剤: 15% Polypropylene glycol on 60~80 mesh chromosorb W

温度: カラム 120°C, 注入部 180°C, ディテクター 160°C

ディテクター: E. C. D. トリチウム 350micu
キャリアガス: N₂ 30ml/min

B. 有機態 Br の測定

1. Methylene chloride 法

Shrader ら⁽⁴⁹⁾によって、MB の残留物の挙動を検討したさいに用いられた方法である。

方法 5~10g の MB 処理試料を 100ml ビーカに入れ、15ml の精製 methylene chloride に浸漬させ、直ちに、アスベストを濾板として、ゲーチルツボで吸引しながら濾過する。そして、濾液は、直接、アルコール性カリ溶液を入れたビーカに流出するようにする。さらに、洗浄を 5ml の methylene chloride で3回行なう。この際試料上に凝縮水が生じないように注意する。ルツボ中の残液試料をアスベストが混入しないように、もとのビーカに移し、15ml の methylene chloride を加え5分間放置する。穀類を試料とする場合は、この段階で、溶媒とともに乳鉢で粉碎する。そして、前と同じ要領で、濾過洗浄を行なう。残渣試料は、再度、もとのビーカに移し、15ml の methylene chloride を加えて、15分間放置し、3度目の濾過洗浄を同じルツボを使って行なう。そして、濾液を補集したアルコ

ール性カリ液は、前に述べた Kolthoff-Yutzy 法によって分析を行ない、Br 量を算出する。

2. ガスクロ法

MB をガスクロで分析する場合、まず、くん蒸処理試料から、揮発性の MB を抽出する必要がある。MB の抽出法は、現在、4 通り知られている。それらは、Sweep co-distillation⁸²⁾ 法、水蒸気蒸留法⁸³⁾、Acid-reflux 法⁸⁴⁾、Acetone water 法⁸⁵⁾である。Malone^{86,87)} は、Acetone-water 法を除いた 3 種の抽出法について比較を行ない、MB や他のくん蒸剤の残留抽出法として、Acid-reflux 法が優れていることを報告している。そこでここでは、Acid-reflux 法による MB 分析法を述べる。

方法 くん蒸処理物をドライアイスとともに粉碎し、CO₂ を追い出した後、密栓容器に入れ、冷蔵庫に保管する。

Acid-reflux 法による抽出装置は、図10に示した。

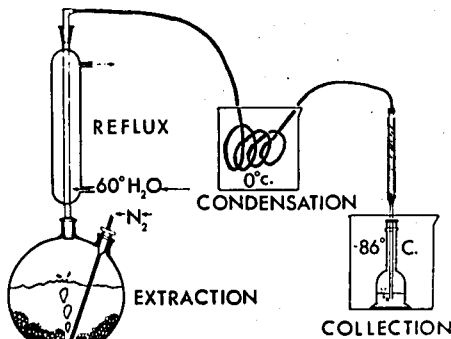


図 10. Acid Reflux 法で用いた抽出装置⁹⁰⁾

抽出フラスコに 530ml の蒸留水、60ml の 1NH₂SO₄、10ml の 20% リンタンクスチン酸を加え、さらに約 0.5ml の脱泡剤を加える。10ml のメス付き補集フラスコに 4ml のイソオクタンを入れ、周りをドライアイス-アセトンで冷却する。コンデンサーと結んだテフロン管の先端にガラス管を付け、その中に、ガラスウールをつめ、その上に 2ml の Chromosorb W を入れて、ガラス管の先端が、補集フラスコの液中にくるように調整する。コンデンサーは、60°C 以上にしてはならない。

装置の用意ができれば、冷却中の 100g の試料をフラスコに入れ、フラスコをゆっくり振り、試料を液中に懸濁させる。その後、フラスコとコンデンサーを接続して、フラスコをマントルで加熱する。沸騰したら、N₂ を 25~30ml/min で流し、約 2 時間抽出を続ける。抽出終了後、テフロン管をコンデンサーからはずし、

少量のイソオクタンにてテフロン管を洗浄し、それを補集フラスコ中に流し込む。そして、イソオクタンの最終容積を 10ml とする。この 5 μ l (50mg の試料に当る) をガスクロに注入して、残留量を知る。Malone のガスクロ条件は下記の通りである。

ガスクロ条件

カラム 12'×4mm (i, d)
 充填剤 30% DC-200 on Chromosorb Q
 80~100 mesh
 検出管 ECD, Tritium source
 温度 カラム 100°C, 注入部 150°C
 検出部 200°C
 キャリアガス 50ml N₂/min

この方法による、種々くん蒸剤の回収率を表28に示した。

表 28. Acid Reflux 法による種々くん蒸剤の回収率⁸⁶⁾

Fumigant	Added ppm	% Recovered			
		No Grain		Ground Corn	
MB	300	88.4	85.8	80.9	86.9
MB	30	90.1	88.8	88.7	89.3
MB	3	66.2	67.1	61.4	58.8
CS ₂	20	101.2	101.5	97.6	94.4
CS ₂	2	98.2	98.6	98.0	98.1
CHCl ₃	4	102.1	102.0	100.5	99.0
CHCl ₃	0.4	100.7	102.7	105.4	104.9
EDC	400	98.6	100.0	100.8	97.0
EDC	40	96.0	102.1	97.1	100.0
CCl ₄	0.4	100.9	100.9	99.5	98.9
CCl ₄	0.04	98.7	102.1	99.2	95.7
EDB	60	94.2	92.2	87.3	90.2
EDB	3	93.4	92.2	91.0	87.2
EDB	0.3	92.9	97.4	82.5	85.3

PH₃

初期の PH₃ の残留量決定では、くん蒸殺物を稀塩酸で処理し、発生する PH₃ を硝酸銀溶液を浸み込ませた濾紙にあて、PH₃ の還元性によって銀の析出をみるという簡易な方法であった⁶⁷⁾。PH₃ の残留に関しての本格的な研究は、1962年 Bruce⁶⁸⁾ らによって行なわれてからである。ここでは、一般的な、二つの PH₃ 残留分析法とガスクロを用いたユニークな方法について紹介する。

1. リン酸化法

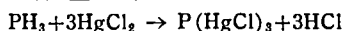
Bruce⁶⁸⁾ らは、小麦中の PH₃ 残留量を White と Bushy の方法⁸⁸⁾ を改良して行なっている。この方法

は、 PH_3 をブロム水で酸化させ、リン酸に変え、このリン酸を Fiske-Subbarow 法で比色定量する方法である。

方法 両側面枝管付きの 5L の丸底フラスコをウォーターバス上に用意し、一方の枝管を N_2 ボンベと結び、他方を飽和ブロム水を入れた二本のガス補集ビンと連結する。くん蒸後の Sample 約 1kg を秤取後、フラスコに移し、Sample 量と同じ容量の 10% (Vo/Vo) H_2SO_4 を加え、栓をしめ、直ちに、 N_2 を 30 分間流す。その後、ウォーターバスで加熱しながら、 N_2 を 2 時間流し、試料中の PH_3 を完全に除去し、補集ビン中の Br 水に移行させる。そして、2 本のガス補集ビンを取りはずし、十分注意しながら、内容物を 600ml ビーカに移す。ビーカをホットプレート上にのせ、 Br_2 を追いだすとともに、試料を濃縮し、試料液を 50~100 ml のメスフラスコに移し、正確に水で稀釈する。この溶液の 5ml を用い、常法によって、リンモリブデン酸アンモンとし、リン酸量を知り、これより、換算して PH_3 量を求める。この方法によると、 $0.878\mu\text{g}$ の PH_3 の検出が可能で、1kg の Sample を使用すると 0.0009 ppm の PH_3 が検出できる。回収率は、0.005~0.02 ppm で 90~101% であった。

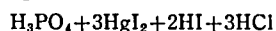
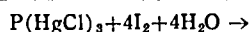
2. 塩化第二水銀法

塩化第二水銀と PH_3 は、下記の反応によって、錯塩と塩酸を生じる。



したがって、この反応過程で生じる錯体、あるいは、塩酸を分析することにより間接的に PH_3 量を知ることができる。

錯体の分析法⁸⁹⁾ 100ml の 5% 塩化第二水銀水溶液を入れた補集ビンに、エアレーションで運ばれた PH_3 を反応させると、白黄色の沈澱が生じる。これに過剰の KI 結晶と一定量の 0.1 N 沃素標準液を加えると、下記の反応が起こり沈澱は消失する。



そして、この反応で、減少した沃素を、チオ硫酸ソーダ標準液で滴定により求める。1ml の 0.1 N 沃素は、0.4255mg の PH_3 と当量関係にある。

塩酸の分析法 塩化第二水銀との反応で、生じた塩酸から PH_3 量を知る方法で、Berk ら⁹⁰⁾ は残留量を測定している。彼らは、くん蒸した小麦をフラスコに入れ、 N_2 を 180ml/min で洗浄し、この洗浄ガスを途中 $6\text{NH}_4\text{SO}_4$ 8ml に通し、アルカリを除去して、30ml の 1.5% HgCl_2 (95% エタノール 2:1 V/V) 溶液を滴した補集ビンに集める。そして、反応生成物の塩酸を、0.01764 N NaOH で電位差法により中和滴定を行なっている。0.01764 N の NaOH 1ml は PH_3 0.2mg にあたる。この実験での回収率および標準偏差を表 29 に示した。

3. ガスクロ法

この方法は、 PH_3 の被処理物への吸着現象を知る目的で、Berk ら^{71,72)} により試みられたもので、くん蒸剤と試料間の相互作用を、ミクロ的に検討でき、精度が高く、迅速である点から今後種々のくん蒸剤に応用されるものと考えられる。

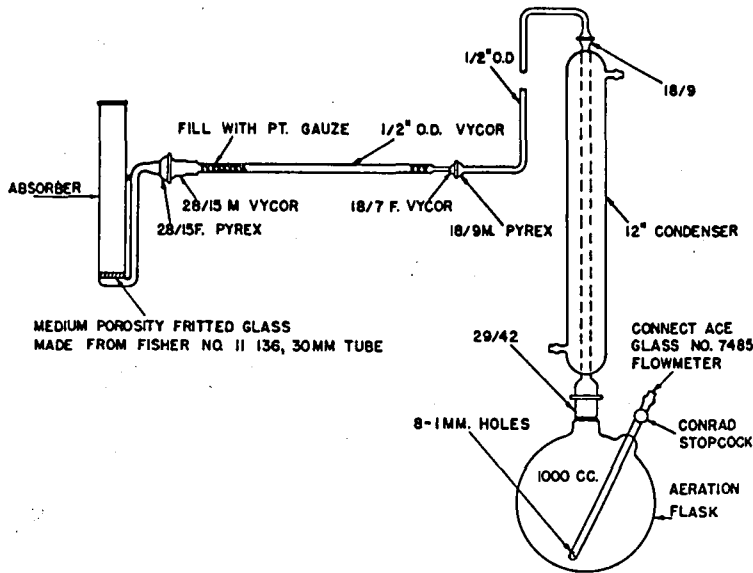
方法 穀物、種子を粉砕あるいは、磨砕して、外径 $\frac{3}{8}$ インチ、長さ 6 インチのテフロンカラムか、外径 $\frac{3}{8}$ インチ、長さ $6\frac{1}{2}$ インチのガラスカラムに 0.15~2g をバイブレーションしながら充填する。このカラムを、さらに全長 18 インチの空のテフロン管かステンレスカラムに接続する。そして、これを、ガスクロのカラム室にセットして、約 2 分間、 N_2 を送った後、500 picogram の PH_3 を注入する。そして、FPD により未吸着の PH_3 量を検出し、ガラス玉充填のカラムとの比較により吸着された PH_3 量を測定する。

CP

Getzendaner⁸⁶⁾ は、Feinsilver と Oberst⁸¹⁾ の方法をもちいて、食品中の残留量を分析している。この原理は、CP を加水分解して、 NO_2^- を作り、これを Sulfanilic acid と反応させ、ジアゾ化合物を作り、これに、N-(1-naphtyl)-ethylene diamine dihydro-

表 29. 塩化第二水銀法による PH_3 の回収率⁸⁹⁾

PH_3 Applied (mg)	PH_3 Recovered (mg)			Std. Deviation (mg)	Coeff. of Variation (%)
0.210	0.216	0.2055	0.204	0.0065	3.1
0.420	0.426	0.410	0.412	0.0087	2.1
0.630	0.640	0.622	0.636	0.0095	1.5
0.840	0.826	0.848	0.834	0.0111	1.3
1.050	1.060	1.054	1.036	0.0125	1.2
1.260	1.250	1.272	1.268	0.0117	0.93
1.680	1.670	1.664	1.692	0.0148	0.88

図 11. 残留 C.P. 抽出装置⁶⁵⁾

chloride をカップリングさせ、赤色化合物を作り、これを、比色定量する。

方法 図11に示したような装置を組立てる。Getzen-daner は、absorber tube を2本使っている。

2.5ml の isopropyl alcohol と 2.5ml の Na_2O_2 を absorber tube に入れ、コンデンサーと接続する。フラスコに、100ml の蒸留水と、6N H_2SO_4 を 10ml、20% リンタンクステン酸ソーダ 10ml、それに、約 0.5g の脱胞剤を加えておく。くん蒸試料 200g を秤取し、Warning Blender に入れ、200ml の水とともに混合し、試料と水とのスラリーを作る。このスラリーをフラスコに移し、さらに、Blender を 100ml の水で洗浄後、フラスコに移す、フラスコを 85°C のマントル上にのせ、コンデンサーと接続を行ない、 N_2 を 40ml/min で導入する。

1時間の蒸留で、蒸留物は、Absorber tube に集められる。蒸留終了後、Absorber tube の内容物を 100ml のメスフラスコに移し、それぞれの Absorber tube を 10ml の水と 15ml の isopropyl alcohol で洗浄する。これを先のメスフラスコに入れ、さらに isopropyl alcohol を加えて 100ml とする。

フラスコを良く振り、内容物 10ml を 125ml の蒸留フラスコに移し、それに 1.1ml の 2% Na_2O_2 を加え、さらに、 Na_2O_2 + 水 + isopropyl alcohol (5:3.5:11.5) を 8.9ml 加える。そして、ガラス製ビーズ 2~3 個をフラスコに入れ、コンデンサーをセットして、ガスバーナで 30 分間、沸騰還流を行なう。還流終了後、コンデンサーを 5ml の isopropyl alcohol で洗浄後、フラ

スコからはずす。フラスコを室温になるまで放置してから、内容物を 50ml のメスフラスコに移し、さらに蒸留フラスコを水で洗浄し、メスフラスコに洗い落とす。この時の液量は、45ml 以下とする。これに、一滴のフェノールフタレイン液を指示薬として加え、濃塩酸で中和する。発熱を冷却後、1ml の sulfanilic acid を加え、ゆるやかに振る。さらに 2 分後、1ml の *N*-(1-naphthyl) ethylenediamine dihydrochloride 溶液を加え、そして、水を加えて 50ml にする。良く振って、発色させ、15 分経過後、550m μ で吸光度を測定する。この方法での回収率は、1~20 ppm の範囲で、小麦粉 87%、小麦 91%、トウモロコシ 95%、豆類 93%、プロイラー餌料 67%、ビスケット 87% であった。このように、回収率は、試料の種類によって大きく差があり、また、同一試料でも、バラツキが大きいようである。

なお、現在のところ、ガスクロによる食物中の CP 残留の検出は試みられていないが、この方法は CP 残留分析に有効なものと思われる。土壌くん蒸剤として用いられた CP については、金沢⁸²⁾ は FID を用いて、また、多川ら⁸³⁾ は ECD を用いて検出している。

VII. おわりに

ここでは、くん蒸剤の果たしている役割について述べなかったが、くん蒸剤は穀類害虫防除法として、効果性と経済性の面で、他の方法に比べ卓越したものである。そのようなところから、世界的規模で広く普及してきており、現在のところ直接これに代替できる方法

は考えられず、くん蒸による貯殺害虫の防除は、今後とも長期的に使用されていくものと予想される。心配されている毒性についても、別の観点からみる必要があるかも知れない。例えば、くん蒸剤の使用は、主に閉鎖的な空間で行なわれるので、くん蒸終了後のガスの解放に注意すれば、他の農薬に比較して、環境汚染は微々たるものといえるであろう。また、くん蒸剤の多くは、第二次大戦前に開発されており、使用実績は古く、今問題となっている農薬が、戦後に開発された一連の有機農薬であるので、残留に対しても別の観点からみる必要があるかも知れない。しかし、農薬を始め種々の化学物質による自然環境の汚染は、人類の存亡の危機感をよび、最近の国連人間環境会議を開催することになった。このような時点にあるので、くん蒸剤の安全性について、さらに徹底的に究明することは一層重要なことと考える。

おわりにのぞんで、本稿文をまとめるのに、種々御助言をいただいた三井英三室長に感謝します。

引 用 文 献

- 1) Lindgren, D. L., W. B. Sinclair and L. E. Vincent: *Residue Reviews*, 21, 1 (1967).
- 2) Malone, G. E.: *Residue Reviews*, 38, 21 (1971).
- 3) 細貝祐太郎: 食衛誌 Vol. 12, 349 (1971).
- 4) Buckton, G. E.: *The Zoologist*, 12, 4503 (1854).
- 5) Morse, F. W.: *Calif. Agr. Sta. Bull.*, 71 (1886).
- 6) Moore, W. and L. L. Claypool: *J. Agr. Research*, 11, 319 (1917).
- 7) Legoupil: *Rev. pathol. végétale et entomol. agr. France*, 19, 169 (1932). (*Rev. Appl. Entomol.*, Ser. A., 23, 194 (1935)).
- 8) Mackie, D. B. and W. B. Carter: *Calif. Dept. Agr. Bull.*, 26, 153 (1937).
- 9) Rebmann, O.: *Rev. Appl. Entomol.*, Ser. A., 21, 388 (1933).
- 10) Anon.: *Nachrbl. Deut. Pflanzenschutz Dienstes*, 8, 71 (1936).
- 11) 山本 亮: 理科学研究所彙報 1, 1 (1922).
- 12) 原田豊秋: 食研報告 5, 107 (1951).
- 13) 原田豊秋: 食研報告 16, 72 (1962).
- 14) WHO/FAO 1966 Evaluation of some Pesticide Residues in Food, (1967).
- 15) Hand Book of Toxicology, Vol. 3, W. B. Saunders Company (1956).
- 16) 山本秀夫: 労働衛生 10, 28 (1969).
- 17) 荒記, 阿部, 牛尾, 青山, 坂下: 日本災害医学会誌 18, 447 (1970).
- 18) Greenberg, J. O.: *Industrial Medicine*, 40, 27 (1971).
- 19) Clarke, C. A., C. G. Roworth and H. E. Holley: *Brit. J. Ind. Med.*, 2, 17 (1943).
- 20) Lewis, S. E.: *Nature*, 161, 692 (1948).
- 21) Heimann, H.: *Ind. Bull.* (N. Y. State Dept. Labor.) 23, 103 (1944).
- 22) Miller, D. P.: *J. Ind. Hyg. Toxicol.*, 25, 433 (1943).
- 23) Winteringham, F. P. W., S. E. Lewis and A. Harrison: *Pest Infestation Research*, 35 (1952).
- 24) Winteringham, F. P. W.: *J. Sci. Food Agric.*, 6, 269 (1955).
- 25) Dudley, H. C., J. W. Miller, P. A. Neal and R. R. Sayer: *Publ. Health Rep.*, 55, 2251 (1940).
- 26) Spencer, H. C., V. K. Rowe, C. M. Adamo and D. D. Irish: *Food Res.*, 9, 11 (1944).
- 27) Rosenblum, I., A. A. Stein and G. Eisinger: *Arch. Environ. Health*, 1, 316 (1960).
- 28) Lynn, G. E., S. A. Shrader, O. H. Hammer and C. A. Lassister: *J. Agr. Food Chem.*, 11, 87 (1963).
- 29) Getzendaner, M. E.: *J. Agr. Food Chem.*, 13, 349 (1965).
- 30) 佐藤仁彦: 衛生動物 22, 218 (1971).
- 31) 岡田, 高橋, 中村: 口内科誌 59, 1214 (1970).
- 32) 平出順吉: SH の進歩, 医学書院 (1954).
- 33) FAO/WHO Evaluation of the hazards to consumers resulting from the use of fumigants in the protection of food. (1965).
- 34) 鈴木, 渡辺: 土肥誌 37, 579 (1961).
- 35) 朝日新聞: '71, 12, 19 (夕)
- 36) Harger, R. N. and L. W. Spolyar: *Arch. Industr. Hlth.*, 18, 497 (1958).
- 37) Klimmer, O. R.: *Archiv für Toxicologie*, 24, 164 (1969).
- 38) Zipf, K. E., T. Arndt and R. Heintz: *Archiv für Toxicologie*, 22, 209 (1967).
- 39) Trimborn, H. and O. R. Klimmer: *Archs. Int. Pharmacodyn.*, 137, 331 (1962).
- 40) Bond, E. J., H. A. U. Monro and C. T. Buckland: *J. Stored Prod. Res.*, 3, 289 (1967).
- 41) Nakakita, H., Y. Katsumata and T. Ozawa: *J. Biochem.*, 69, 589 (1971).
- 42) Kadkol, S. B. and P. Jayaraj: *J. Food Sci. Technol.*, 5, 6 (1968).
- 43) WHO/FAO 1969 Evaluation of some pesticide residues in food (1970).

- 44) McLaine, L. S. and H. A. U. Monro: *Ontario Dept. Agr. Ann. Rept.*, 67, 15 (1936).
- 45) Stenger, V. A., S. A. Shrader and A. W. Beshgetoor: *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed)* 11, 121 (1939).
- 46) Dudley, H. C.: *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed)* 11, 259 (1939).
- 47) Laug, E. P.: *Ind. Eng. Chem. (Ind. Ed)* 33, 803 (1941).
- 48) Dudley, H. C. and P. A. Neal: *Food Res.*, 7, 421 (1942).
- 49) Shrader, S. A., A. W. Beshgetoor and V. A. Stenger: *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed)* 14, 1 (1942).
- 50) Roehm, L. S.: *Cereal Chem.*, 19, 235 (1942).
- 51) Roehm, L. S., V. A. Stenger and S. A. Shrader: *J. Dairy Sci.*, 26, 205 (1943).
- 52) Young, H. D.: *Cereal Chem.*, 20, 572 (1943).
- 53) Lubatti, O. F. and A. Harison: *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 63, 353 (1944).
- 54) Winteringham, F. P. W. and A. Harrison: *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 64, 140 (1946).
- 55) Heuser, S. G.: *Pestic. Sci.*, 1, 244 (1970).
- 56) Winteringham, F. P. W., R. G. Bridges and P. M. Bridges: *J. Sci. Food Agric.*, 6, 251 (1955).
- 57) Lindgren, D. L., F. A. Gunther and L. E. Vincent: *J. Econ. Entomol.*, 55, 773 (1962).
- 58) Gibich, J. and J. R. Pederson: *Cereal Sci. Today*, 8, 345 (1963).
- 59) Shuey, W. C., V. L. Youngs and M. E. Getzen-daner: *Cereal Chem.*, 48, 34 (1971).
- 60) 白石, 早川, 奥村, 梅田: *食品衛生学雑誌* 2, 47 (1961).
- 61) Getzendaner, M. E., A. E. Doty, McLaughlin and D. L. Lindgren: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 265 (1968).
- 62) Seefeld, F. and B. Horst: *Nachrichtenbl. Deut. Pflanzenschutzdienst*, 22, 248 (1968).
- 63) Duggan, R. E., H. C. Barry and L. Y. Johnson: *Science*, 151, 101 (1966).
- 64) Heywood, B. J.: *Science*, 152, 1408 (1966).
- 65) Thompson, R. H. and E. G. Hill: *J. Sci. Food Agric.*, 20, 287 (1969).
- 66) Getzendaner, M. E.: *J. Agr. Food Chem.*, 13, 565 (1965).
- 67) Tornow, E.: *Z. ges. Getreidew.*, 29, 28 (1942).
- 68) Bruce, R. B., A. J. Robinson and T. O. Tuft: *J. Agr. Food Chem.*, 10, 18 (1962).
- 69) Matthews, R. H., C. C. Fifield, T. F. Hartsing, C. F. Storey and N. M. Dennis: *Cereal Chem.*, 47, 579 (1970).
- 70) Berck, B.: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 419 (1968).
- 71) Berck, B., W. E. Westlake and F. A. Gunther: *J. Agr. Food Chem.*, 18, 143 (1970).
- 72) Berck, B. and F. A. Gunther: *J. Agr. Food Chem.*, 18, 148 (1970).
- 73) Robinson, J. R. and E. J. Bond: *J. Stored Prod. Res.*, 6, 133 (1970).
- 74) Tkachuk, R.: *Cereal Chem.*, 49, 258 (1972).
- 75) Rauscher, H., M. E. Gero and J. B. Sullivan: *J. Agr. Food Chem.*, 20, 331 (1972).
- 76) Robinson, J. R.: *J. Stored Prod. Res.*, 8, 19 (1972).
- 77) 白石, 早川: *防虫科学* 22, 208 (1957).
- 78) 竹原正彦: *三光化学工業技術資料 (私信)*
- 79) Mapes, D. A. and S. A. Shrader: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemist*, 40, 180 (1957).
- 80) Feuersenger, M. and G. Mueller: *Deut. Lebensm-Rundschau*, 59, 69 (1963).
- 81) Kretzschmann, F. and R. Engst: *Nahrung*, 12, 135 (1968).
- 82) Ragelis, E. P., B. S. Fisher, B. A. Klimeck and C. Johnson: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 51, 709 (1968).
- 83) Bielorai, R. and E. Alumot: *J. Sci. Food Agri.*, 16, 594 (1965).
- 84) Bielorai, R. and E. Alumot: *J. Agr. Food Chem.*, 14, 622 (1966).
- 85) Heuser, S. G. and K. A. Scudamore: *Analyst*, 93, 252 (1968).
- 86) Malone, B.: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 52, 800 (1969).
- 87) Malone, B.: *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, 53, 742 (1970).
- 88) White, W. E. and A. H. Bushey: *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1666 (1944).
- 89) Edited by Welcher, F. J.: *Standard methods of chemical analysis Vol. 1*, 821 (1962).
- 90) Berck, B.: *J. Agr. Food Chem.*, 16, 415 (1969).
- 91) Feinsilver, L. and F. W. Oberst: *Anal. Chem.*, 25, 820 (1953).
- 92) Kanazawa, J.: *Agr. Biol. Chem.*, 27, 159 (1963).
- 93) 多川, 都丸: *秦野タバコ試験場報告*, 65, 77 (1969).