超音波洗浄による農作物中残留農薬類の 低減除去 (第2報)

山下 正純, 戸井田秀基, 本田 克久

愛媛大学農学部 (〒790-8566 愛媛県松山市樽味3-5-7)

[平成21年7月1日受付, 平成21年9月14日受理]

Removal of Pesticide Residues in Farm Products by Ultrasonic Washing (part 2)

Masazumi YAMASHITA, Hideki TOITA and Katsuhisa HONDA

Faculty of Agriculture, Ehime University
(3-5-7 Tarumi, Matsuyama, Ehime 790-8566)

[Received July 1, 2009; Accepted September 14, 2009]

Summary

In this study, we examined the utilization of washing by ultrasonic waves for reduction of four pesticide residues on surface of strawberry and grape in order to reduce a risk on pesticide residues to consumer. The removal rates was high in the order of acetamiprid, diethofencarb, chlorfenapyr and pyridalyl according to solubility in water. In particular, it was found that appending powderly activated carbon in proper quantity was effective on improvement of removal rate of pyridalyl which is water-insoluble.

Key words: ultrasonic waves, pesticide residues, strawberry, grape, activated carbon

1. はじめに

青果物においては、出荷から消費までの流通期間が短く、出荷前検査が困難なため、流通段階で基準超過が発覚し回収困難といった事態も多く発生している。こういった農薬に係るリスクを回避するためには Fig. 1 に示すような流通前検査を可能とする簡易迅速分析法と農作物中の残留農薬の低減除去法などを組み合わせた総合的な食の安全安心システムを早急に確立する必要があると言える。

残留農薬の大半は作物表面に存在するとの報告例が多く^{1,2)}、それら表面の農薬の洗浄除去に関して杉林、吉川ら³⁻⁵⁾は主に調理過程で行われる洗浄、加工、加熱操作によって変化する残留農薬の消長について報告し、水溶性

が高い農薬で調理過程での減少が期待できるとしている。また、Pugliese ら⁶⁾は、食品添加物を含む水溶液を使用して残留農薬の除去効果が向上することを報告している。我々は既報⁷⁾にて、ミニトマト表面のクロロタロニル (TPN) を超音波洗浄によって効果的に除去可能であること、さらに洗浄時に水を入れ替えることで洗浄時間の大幅な短縮が可能であることを報告した。しかしながらポジティブリスト制で規制対象の農薬は約800種におよび、それら多種多様な農薬における有効性と限界についてさらに確認を必要とする。

そこで本研究では、超音波洗浄による農薬洗浄除去率の農薬種間差を確認するとともに、洗浄時における難水溶性農薬の農作物への再付着を防止する方法として、活性炭を添加した場合の効果について確認を行った。

Fig. 1 Reduction of a risk on pesticide residues to consumer

Table 1 Properties of pesticides in experiments ^{*1,2,3}

Pesticide	Solubility in water	log Pow
Acetamiprid	4250mg/ℓ (20°C)	0.8 (25°C)
Diethofencarb	26.6mg/ℓ (20°C)	3.02 (25°C)
Chlorfenapyr	0.12mg/ℓ (25°C)	4.83 (25°C)
Pyridalyl	0.00015mg/ℓ (20°C)	8.1 (25°C)

*1: The Pesticide Manual, 12th edition

*2: Nihon-Noyaku, Summary of Pesticide Residue, p. 5-6 (2007)

*3: Sumitomo-Chemical, Summary of Pesticide Residue, p. 3-4 (2007)

2. 実験方法

今回の対象農薬としては適用農作物が多く、検出率の高いもので、Table 1 に示すように水溶解度の異なる 4 種とした。これら農薬の構造式を Fig. 2 に示す。また対象作物としては外皮ごと口にする果物としていちごとぶどうを用いた。

2. 1 試薬および標準品

- ・アセタミプリド標準品：関東化学製，残留農薬試験用
- ・ジエトフェンカルブ標準品：Dr. Ehrenstorfer 製，残留農薬試験用
- ・クロルフェナピル標準品：関東化学製，残留農薬試験用
- ・ピリダリル標準品：和光純薬工業製，残留農薬試験用
- ・アセタミプリド製剤：日本曹達製，モスビラン水和剤（有効成分アセタミプリド20%含有）
- ・ジエトフェンカルブ製剤：日本曹達製，ゲッター水和剤（有効成分ジエトフェンカルブ12.5%含有）
- ・クロルフェナピル製剤：クミアイ化学工業製，コテツ水和剤（有効成分クロルフェナピル10%含有）
- ・ピリダリル製剤：住友化学製，プレオフロアブル（有効成分ピリダリル10%含有）
- ・内標準液：和光純工業薬製残留農薬試験用 5 種混合内

標準液（5 種組成：アントラセン-*d*10，フェナントレン-*d*10，ナフタレン-*d*8，クリセン-*d*12，9-プロモアントラセン）

・活性炭：フタムラ化学製，粒状活性炭として CW130A 型を，粉末活性炭として S 型を用いた。両者の粒度分布データを Fig. 3 に示す。

2. 2 装置

- ・超音波洗浄装置：本多電子製 W-118T 型，洗浄水槽容積21ℓ，高周波出力600W，運転周波数 45kHz，使用振動子数13
- ・GC-MS/MS：サーモフィッシャーサイエンティフィック製 PolarisQ/TraceGC
- ・粒度分布測定装置：島津製作所製レーザ回折式粒度分布測定装置 SALD-3000S

2. 3 洗浄用試料

今回，残留農薬の洗浄用試料（4 種の農薬を添着させたいちご，ぶどう）として以下の方法で調製した試料を用いた。

調製方法は Pugliese ら⁶が洗浄試験用にモデル試料を調製した方法に準じた。すなわち Fig. 4 に示すように栽培時の散布液濃度となるように希釈した農薬 4 種の混合水溶液に徳島県産夏いちご（サマーフェアリー）または

Fig. 2 Structural formula of pesticides in experiments

Fig. 3 Distribution curve on particle size of activated carbon

長野県産ぶどう（種なしピオーネ）（添着前各農薬の残留濃度0.01mg/kg未満）を1分間浸漬後、表面をファンで乾燥し24時間冷蔵したものを洗浄試験用の試料として用いた。今回洗浄試験に用いた添着試料中の残留濃度（洗浄前濃度）は、いちごで0.97（アセタミプリド）－2.6（ジエトフェンカルブ）mg/kg、ぶどうで0.26（クロルフェナピル）－1.9（ピリダリル）mg/kgの範囲にあった。

2. 4 試験操作

a. 洗浄試験

Fig. 5に洗浄装置の概要図を示す。超音波洗浄装置の水槽内に先述の方法で調製した洗浄用試料約100g（いちごでは10個、ぶどうでは5粒）を1検体として水2ℓに浸漬したピーカを超音波洗浄機の中央に固定し、液温を25±5℃に保ち10分間超音波照射を行った。照射時間に

Fig. 4 Flow of preparing impregnated samples for washing experiments

については、洗浄時間が15分から30分と長時間の洗浄になると、いちごのように表面が軟質の農作物では表面へ変質が見られることから、洗浄時間の上限を10分程度と考えたことによる。

b. 農薬分析

本研究で使用する農薬4種の分析方法は厚生労働省が通知した個別試験法に準じて行った。各試料約100gを1検体としてフードプロセッサにて均一化した試料から20g分取し、アセトン中でホモジナイザにて細切均一化し抽出液を得た。以下各農薬ごとに所定の溶媒へ転溶後、脱水、フロリジルカラム等で精製濃縮後、内標準液を添加しGC-MS/MSにて定量分析した。除去率の算出には洗浄前濃度から洗浄後濃度を引いた値を洗浄前濃度で割った値を用いた。

c. 活性炭添加試験

農薬4種の中でもっとも難水溶性であるピリダリルの除去率改善を目的として超音波洗浄時に粒状、粉末2種の活性炭を洗浄水1ℓに対して5～5,000mgと段階的に添加し、その際のピリダリル除去率と表面の黒ずみなど食品への外観上の不具合発生がないかについて確認を行った。

3. 結果および考察

3. 1 農薬洗浄除去率の農薬種間差

いちご、ぶどうのそれぞれについて10分間超音波照射を行った際の農薬4種の洗浄除去率をFig. 6に示す。いちご、ぶどういずれにおいても除去率はアセタミプリド>ジエトフェンカルブ>クロルフェナビル>ピリダリルの順で水溶解度の大きいものほど除去率が大きかった。この傾向から農作物と洗浄水間において吸着平衡によって農薬の分配割合が異なり、その結果が除去率の差異となって現れたのではないかと示唆された。

そこで、その吸着平衡を破る方法として吸着剤の添加を行った場合を考えてみた。この場合Fig. 7に示すように吸着剤の存在によって農作物から脱着した農薬が吸着剤に吸着され水中から除外されることにより農作物から水中への農薬の脱着が進行すると考えられることから、難水溶性である農薬の除去率改善のためのひとつの手段として有効ではないかと考えた。

3. 2 活性炭添加による除去率改善効果

前述の考えに基づき超音波洗浄時に粒状、粉末2種の活性炭を段階的に添加した場合のピリダリルの洗浄除去率の結果をFig. 8に示す。

粒状活性炭では除去率の十分な改善が見られないばかりか、いちごやぶどうの窪み部分へ活性炭が付着するため洗浄時の添加剤としては不適と考えられた。

Fig. 5 Schematic diagram of washing experiments

Fig. 6 Comparison of removal rate on products and pesticides

Fig. 7 Model drawing on adsorption equilibrium of pesticide residues between farm products and activated carbon

粉末活性炭では、粒状活性炭に比較して少ない添加量で除去率改善の効果が大きく、添加量の増加に伴って除去率も増大した。しかしながら添加量の増加とともに農作物の窪みで白い部分へ黒ずみが顕在化してくることから、実用上添加量に限界があると考えられた。その上限値は今回用いた粉末活性炭では、いちごで5～50mg程度、ぶどうで50～500mg程度と見積もられた。

以上より粉末活性炭の適量の添加で難水溶性農薬の除去率改善は可能であることが確認できた。しかしながら

Fig. 8 Change of pyridalyl removal rate by addition with activated carbon

ピリダリルの除去率が未だ40%前後であることから、形状の工夫や水溶性付加を施した活性炭など農作物への付着等の影響が少なく、粒度のさらに細かい活性炭など添加量をさらに低減可能な活性炭の探索が必要と考えられる。

4. まとめ

消費者への残留農薬に係るリスク低減を目指した農作物表面の残留農薬の有効な洗浄法として超音波洗浄を取りあげ、いちご、ぶどう表面に添着した農薬4種の除去効果について確認した。除去率はアセタミプリド>ジェトフェンカルブ>クロルフェナビル>ピリダリルの順で水溶解度の大きいものほど除去率が大きかった。さらに粉末活性炭の適量添加で難水溶性農薬であるピリダリルの除去率改善が可能であることが確認できた。しかしながらその除去率が未だ40%前後であることから、形状の工夫や水溶性付加を施した活性炭など農作物への付着等の影響が少なく、粒度のさらに細かい活性炭など添加量をさらに低減可能な活性炭の探索が必要と考えられる。

要 約

農作物表面の残留農薬の有効な洗浄法として超音波洗浄を取りあげ、いちご、ぶどう表面に添着した農薬の除去効果について確認した。その結果、水溶解度が大きい農薬ほど除去率が大きかった。また洗浄時の活性炭添加が難水溶性農薬であるピリダリルの除去率改善に効果的であることが確認された。

文 献

1) Yoshida, S., Murata, H. and Imaida, M.: Distribution of pesticide residues in vegetables and removal by washing. *Japan Society for Bioscience, Biotechnology and agrochemistry*, **66**, 1007-1011

(1992)

2) Abou-Arab, A. A. K.: Behavior of pesticides in tomatoes during commercial and home preparation. *Food Chemistry*, **65**, 509-514 (1999).

3) Sugibayashi, S., Hamada, I., Mishima, I., Yoshikawa, N., Kataoka, J., Kawaguchi, Y., Fujimoto, Y., Semma, M. and Ito, Y.: Reduction in the residual levels of dichlorvos and 19 other agricultural chemicals by washing and cooking in experimental models of white potato and carrot. *Japanese Journal of Food Chemistry*, **2**, 97-101 (1995)

4) Yoshikawa, N., Sugibayashi, S., Kataoka, J., Kawaguchi, Y., Fujimoto, Y., Nakanishi, H., Nishida, M., Mishima, E., Moriyama, K., Semma, M. and Ito, Y.: Rinsing and cooking processes markedly change the contents of twelve kinds of agrochemicals, including fenitrothion, added in a model system to green peppers, grapes, or spinach. *Japanese Journal of Food Chemistry*, **3**, 57-63 (1996)

5) Yoshikawa, N., Kaihara, A., Nakanishi, H., Nishida, M., Mishima, E., Moriyama, K., Semma, M. and Ito, Y.: Effect of cooking on pesticide residues including captan in domestic crops I. *Japanese Journal of Food Chemistry*, **5**, 14-18 (1998)

6) Pugliese, P., Molto, J.C., Damiani, P., Marin, R., Cossignani, L. and Manes, J.: Gas chromatographic evaluation of pesticide residue contents in nectarines after non-toxic washing treatments. *Journal of Chromatography A*, **1050**, 185-191 (2004)

7) Yamashita, M., Noma, Y. and Honda, K.: Removal of pesticide residues in farm products by ultrasonic washing. *Japanese Journal of Environmental Chemistry*, **19**, 389-393 (2009)