報 文

ボルドー液散布トマトの風乾条件、農薬付着 状態と洗浄による農薬除去性との関連[†]

毛 利 善 一, 田 村 順 一

花王石鹼株式会社和歌山研究所

Influence of Air-drying Condition Adhesive State of Bordeaux Mixture on Tomatoes to Removability of the Pesticide Residues by Washing

Zenichi MŌRI, Junichi TAMURA

Wakayama Research Laboratories, Kao Soap Company, Wakayama

Some investigations have been made to determine how the air-drying conditions and adhesive states of Bordeaux mixture on tomatoes influence the removability of the pesticide residue by washing with the detergent containing sugar fatty acid ester and potassium pyrophosphate.

For the removal of the pesticide residue from tomatoes, the use of spreading and wetting agent in the pesticide spray and the presence of hair on surface of tomato were found to act as advantageous factors owing to the uniform adhesion of the pesticide on tomatoes. On the other hand, the lapse of time and sunlight radiation after the pesticide spray were found to act as disadvantageous factors owing to the strong adhesion of the pesticide on tomatoes. Furthermore, the detergency for the pesticide residue was shown to be highly dependent on the composition of the pesticide.

However, the removability of the pesticide residue was relatively high in spite of severe difficult-to-remove conditions including use of 4-8 type of Bordeaux mixture and adhesion of 20 ppm as cupric ions. From these results and the measurement of cupric ions in unwashed tomatoes in several canners, some directions for use of the detergent reported in previous papers seem to be sufficient for removal of the pesticide from usual tomatoes.

(Received June 6, 1977)

著者らは、すでに、トマトに付着したボルドー液の除去性について検討し、従来の中性洗剤と異なるタイプのショ糖脂肪酸エステルとピロリン酸カリウムを主成分とする洗浄剤（以下、洗浄剤Aと称する）の使用が効果的であることを報告¹⁾²⁾した。

近年、トマト果汁飲料は、健康食品として広く国民の間で愛飲されてきているが、すべてフレッシュパックであり、加工用トマトの無支柱栽培の普及により、原料洗

浄において、土砂、農薬の除去になおいっそう留意する必要がある。また、国民保健上の観点からも、銅イオンは多量に存在すれば、ビタミンC破壊、色調、香味の悪化の原因となるので、ボルドー液として使用された銅イオンはできるだけ完全に除去する必要がある。

本報では、トマトを供試し、ボルドー液組成、展着剤の加用、ボルドー液散布後の経過時間および日乾、トマトの表面状態など各種要因がボルドー液成分の除去効果におよぼす影響について検討し、とくに実験室内と野外農場での散布との相違点を考慮し、除去試験を行なった結果を報告する。

実験材料および方法

1. 機 器

- 1) 原子吸光分光光度計：Perkin Elmer 社製，503 型
- 2) ジャーテスター：入江製作所製

[†] 界面活性剤の食品への利用に関する研究（第8報）
Studies on Application of Surface Active
Agents for Foods (Part 8)

果実および野菜の残留農薬の除去に関する研究
（その3）

Studies on Removal of Pesticide Residues from
Fruits and Vegetables by Washing (Part 3)

〒 640-91 和歌山市湊薬種畑 1334

3) 家庭用ミキサー：松下電器産業製

2. 薬 剤

1) ボルドー液 とくに断わらない限り、既報¹⁾と同じ 4-4 式を用いた。4-2, 4-6, 4-8 式については、既報の酸化カルシウムの濃度が、それぞれ 2 g/l, 6 g/l, 8 g/l に変更になったほかは既報と同じ。

2) 展着剤 日本農薬製、商品名リノー、組成は、アルキルフェノール ポリエチレン グリコールエーテル 20%, リグニンスルホン酸塩 12%, 水分 88%。

3) 洗浄剤 洗浄剤 A¹⁾、組成はショ糖オレエート 5%, ピロリン酸カリウム 20%, オルトリン酸 4%, 水分 71%。

3. ボルドー液の散布、分析およびトマトの洗浄 既報¹⁾に同じ。

4. ト マ ト

トマト表面の細毛状態の検討の場合にのみ、和歌山市紀三井寺 坂口農場で栽培中の トマトにあらかじめボルドー液を散布し、摘果したほかは、すべて摘果後 1 日経過したものを供試した。

実験結果および考察

1. 洗浄剤によるボルドー液成分の除去効果への展着剤の影響

圃場ではボルドー液の散布には展着剤が加用されることが多いので、展着剤加用と無加用の両区について洗浄試験を行なった。結果は Table 1 に示すように、pH 4, 6 いずれも展着剤の加用により除去率はわずかに高くな

り、検定の結果、この差が有意であることが認められた ($p=0.1\sim0.05$)。この理由として、展着剤中の非イオン性界面活性剤が洗浄液中に溶出し、洗浄剤の 1 成分のように作用したことが考えられる。そのほか、展着剤の加用によりトマトの表面にボルドー液が広く均一に付着したために、除去効率が向上したことも考えられる。

2. ボルドー液の組成および付着量の洗浄剤による除去効果におよぼす影響

ボルドー液は、トマトに対しては、通常、4-2 式または 4-4 式が使用されており、4-6 式、4-8 式は薬害が発生しやすいために、ほとんど使用されていないが、4-2 式から 4-8 式まで組成の変化により、洗浄剤によるボルドー液成分の除去性の影響を検討した。Table 2 に示すように、ボルドー液組成中の水酸化カルシウムの配合割合が大きくなるにつれて、除去に必要な洗浄剤濃度が増加している。この理由として、いずれのボルドー液も、付着量はほぼ一定であるが、4-2 式から 4-8 式へと移行するにつれて、カルシウムの付着量が増加するために、銅のほか、カルシウムの除去にも洗浄剤が消費されていることが考えられる。すなわち、本試験に用いたトマト 300 g に付着している銅量は 6.0 mg 付近であるが、一方、カルシウム量 (計算値) は、それぞれ 5.4 mg (4-2 式), 10.8 mg (4-4 式), 16 mg (4-6 式), 21.6 mg (4-8 式) と増加している。洗浄剤中のピロリン酸カリウムおよびオルトリン酸の金属イオンの結合力に着目した場合、洗浄剤 0.1% では、ピロリン酸カリウムおよびオルトリン酸合計量は 1.02 mM, 0.2% で 2.03 mM,

Table 1. Pesticide removal effect of detergent A^{b)} from tomato treated with Bordeaux mixture^{a)} with or without spreading and wetting agent.

pH	Spreading and wetting agent			No spreading and wetting agent		
	Residues		Removal efficiency ^{c)} (%)	Residues		Removal efficiency ^{c)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)		Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
4	4.96	0.36	92.8	5.17	0.44	91.4
6	4.84	0.44	90.0	5.10	0.57	88.8

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Type of Bordeaux mixture: 4-4

^{b)} Composition of detergent A

Sugar Oleate	5%
Potassium pyrophosphate	20%
Orthophosphoric acid	4%
Water	71%

Concentration of detergent A: 0.2%

$$\text{Removal efficiency} = \frac{\left(\frac{\text{Residues before washing (ppm)}}{\text{Residues before washing (ppm)}} \right) - \left(\frac{\text{Residues after washing (ppm)}}{\text{Residues before washing (ppm)}} \right)}{\text{Residues before washing (ppm)}} \times 100$$

Table 2. Relation between composition of Bordeaux mixture sprayed to tomato and removal effect of detergent A.

Type of Bordeaux mixture	Removal efficiency ^{a)} (%)			
	Conc. of detergent A (%)			
	0	0.1	0.2	0.3
4-2	78.9	93.6	94.8	95.1
4-4	60.7	90.8	94.5	95.2
4-6	57.4	74.9	92.5	94.8
4-8	54.1	69.3	87.1	93.9

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 1.

0.3% で 3.04 mM 含まれており、一方、トマトに付着している銅とカルシウムの合計量は、4-2 式で 0.459 mM、4-4 式で 0.729 mM、4-6 式で 0.989 mM、4-8 式で 1.269 mM となる。これらの数値を比較して、ボルドー液をほとんど除去する目安として、一応 93% 以上の除去率を達成するには、ビルダーとしてピロリン酸カリウムとオルソリン酸の合計量は銅、カルシウムイオンの合計量の約 2~3 倍量（モル当たり）含まれていることが必要であると考えられる。

Table 2 の試験では、ボルドー液の付着量はいずれも銅として 20 ppm もあるが、圃場における実際の付着量ははるかに少ないので、ボルドー液の散布液量をかえ、付着量と除去率との関係について検討した。その結果を Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1 はボルドー液の付着量と除去量との関係を示したもので、いずれの組成のボルドー液でも付着量に比例して除去量が直線的に増加する。直線の勾配は、4-4 式ではほぼ 1 に近く、付着したボルドー液はほとんど除去されている。勾配は 4-6 式では 0.95、4-8 式では 0.87 となり、除去効率が低下している。

Fig. 2 に示すように、いずれのボルドー液もボルドー液の付着量の増加によって、除去率はごくわずかに増加することが認められた。

清涼飲料使用水の銅イオン含量は 1 ppm 以下と規定されているが、洗浄剤 A 0.2% 濃度使用により、4-8 式では、付着量が 6 ppm 以下の場合、4-4 式では 20 ppm でも、1 ppm 以下に除去できることが認められた。

未洗浄の生食用トマトについて、0.3~0.4 ppm の銅量が検出されたが、Table 3 に示すように、加工用トマトの銅量は生食用にくらべて、かなり高く、全平均値が 1.84 ppm であった。

以上の結果から、0.2% の使用濃度で洗浄剤 A の効果は発揮されることが考えられる。

Fig. 1. Removal efficiency of Bordeaux mixture residue from tomato by washing with detergent A.*

—○—, Bordeaux mixture of 4-4 type; —●—, Bordeaux mixture of 4-6 type; —△—, Bordeaux mixture of 4-8 type.

* Concentration of detergent A: 0.2%

Fig. 2. Removal efficiency of Bordeaux mixture residue from tomato by washing with detergent A.*

—○—, Bordeaux mixture of 4-4 type; —●—, Bordeaux mixture of 4-6 type; —△—, Bordeaux mixture of 4-8 type.

* Concentration of detergent A: 0.2%

3. ボルドー液散布後における風乾条件のボルドー液の除去効果におよぼす影響

Table 4 にボルドー液散布後の経過時間の除去効果に

Table 3. Bordeaux mixture residue in unwashed tomato for processing.

Harvest month	Plant	No. of samples	Bordeaux mixture residue (ppm Cu)		
			Mean	Max.	Min.
7	A	13	1.53	3.02	0.32
	B	20	1.12	3.24	0.36
	C	14	1.49	2.65	0.74
8	D	15	1.37	1.53	0.82
	E	8	6.00	6.93	4.73
	F	13	1.07	1.24	0.96
9	G	12	0.55	0.93	0.33
	H	17	1.81	3.90	0.64
	I	15	3.38	5.19	1.87
Total		127	1.84	6.93	0.32

Table 4. Relation between removal effect of detergent A^{a)} for Bordeaux mixture residue sprayed to tomato and standing days.

Days after application	Residues (ppm Cu)		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing	After washing	
0	4.15	0.29	93.1
1	4.31	0.40	90.8
2	4.23	0.45	89.3
5	4.18	0.91	78.2

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Concentration of detergent A: 0.2%

^{b)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 1.

およぼす影響を示す。散布当日に洗浄すれば、ほとんど完全に除去できるが、5日後にはかなり除去されにくくなる。このことは、付着したボルドー液が時間の経過とともに乾燥固化および化学的組成の変化が進行したことによるものと思われる。

ボルドー液散布後の日光直射のボルドー液除去効果におよぼす影響を Table 5 に示す。水洗のみ、洗浄剤使用のいずれの場合も、ボルドー液除去効果は日乾したほうが低下した。この理由の一つとして、日乾によりボルドー液の乾燥固化および化学的組成の変化が促進されることが考えられる。

加工場での原料は圃場でボルドー液を散布したものであるから、室内で風乾したトマトにくらべて、ある程度は加工工程での洗浄の場合に除去が困難となることが考えられる。

Table 5. Relation between sunlight radiation^{a)} after Bordeaux mixture spraying and pesticide removal effect.

Treatment of sample	Water washing			Detergent A ^{b)} washing		
	Residues (ppm Cu)		Removal efficiency ^{c)} (%)	Residues (ppm Cu)		Removal efficiency ^{c)} (%)
	Before washing	After washing		Before washing	After washing	
No sunlight radiation	4.14	1.72	58.5	4.09	0.30	92.6
Sunlight radiation	4.18	2.49	40.4	4.20	0.85	79.7

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Sunlight radiation period: 5 hours

^{b)} Concentration of detergent A: 0.2%

^{c)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 1.

Table 6. Relation between surface condition of tomato peels and washing effect of Bordeaux mixture residue.

Surface of sample	Water washing			Detergent A ^{a)} washing		
	Residues (ppm Cu)		Removal efficiency ^{b)} (%)	Residues (ppm Cu)		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing	After washing		Before washing	After washing	
Hairly	5.13	2.19	57.3	5.20	0.29	94.4
Hairless	5.04	2.97	41.0	4.94	0.83	83.2

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Concentration of detergent A: 0.2%

^{b)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 1.

Fig. 3. Influence of surface of tomato peels to adhesion of Bordeaux mixture.

Right: Hairless tomatoes, Left: Hairly tomatoes.

4. ボルドー液散布時におけるトマト表面状態のボルドー液除去効果におよぼす影響

トマト表面には細かい毛が密生しているが、触れただけでもこれらの毛は容易に脱離し、ガーゼや布などで表面をこすれば、完全に脱離してしまうことが観察された。

摘果後、箱の中のトマト相互および箱との接触による脱毛が洗浄効果におよぼす影響を調べた。すなわち、細毛でおおわれているトマトと細毛のまったくないトマトにボルドー液を散布し、両者のボルドー液除去効果の差を検討した。その結果を Table 6 に示す。表面全体に細毛が密生しているトマトのほうが、細毛のまったくないトマトにくらべてボルドー液が除去されやすいことが確認された。この理由として、前者では表面が親水性となっており、全体が一様に水でぬれ、Fig. 3 に示すようにボルドー液が均一に付着するのに対して、後者では撥水性のため、ボルドー液が斑点状に付着することがあげられる。

以上のように本実験からは、3. の風乾の実験結果とは逆に、野外でボルドー液を散布したほうが、室内散布にくらべて、ボルドー液の除去がむしろ容易になる結果が

得られ、それ以前の実験結果の実用的価値が損われていないことが確認できた。

要 約

シヨ糖脂肪酸エステルとピロリン酸カリウムを主成分とする洗浄剤によるトマトからのボルドー液除去効果におよぼすボルドー液散布後の風乾条件およびボルドー液の付着状態の影響について検討し、以下の結果を得た。

1) ボルドー液散布の際に展着剤を加用したほうが、ボルドー液はごくわずかに除去されやすくなることが認められた。この理由として、展着剤の拡散効果によりボルドー液がトマトの表面に均一に、しかも広面積に付着するために除去されやすくなることが考えられる。

2) ボルドー液が 4-2 式から 4-8 式へと移行するにつれてボルドー液の組成のカルシウム量が増加し、それに比例して洗浄剤中のピロリン酸カリウムの消費量が増加するために、洗浄剤の必要濃度が増加した。

3) 4-4 式から 4-8 式までのボルドー液のトマトに対する付着量を 20 ppm (Cu) まで増加させても、除去率はわずかに増加した。一方、付着量の増加にともなって、残存量は増加し、真の除去効率の低下が認められ、4-4 式ではごくわずかであるが、4-8 式ではかなり低下した。このことから、洗浄効果の比較にあたっては、除去率だけでなく、残存量もあわせて検討する必要がある。

4) 未洗浄の生食用トマト中の銅量は 0.3~0.4 ppm と少なく、加工用トマトでも平均 1.84 ppm であり、この程度の付着量であれば、洗浄剤濃度が 0.2% で効力が十分に発揮される。

5) ボルドー液の散布後、5 日以上経過すると、洗浄剤によるボルドー液除去性はかなり低下した。また、ボルドー液散布後、日乾することにより、ボルドー液の除去性は低下する。これらの理由として、ボルドー液の乾燥固化および化学的組成の変化が促進されたことが考え

られる。

6) ボルドー液の散布時に、トマトの表面に細毛が密生しているほうが親水性のためにボルドー液が均一にうすく付着しやすく、細毛のないトマトにくらべて、ボルドー液の除去性が良好であった。すなわち、実験室での散布では、トマト表面の細毛はほとんど脱離しているために、ボルドー液は斑点状に付着して除去されにくい。が、野外栽培中に散布されたトマトは表面の細毛が脱離していない状態であり、ボルドー液は均一に付着しているために除去されやすい。

7) 5) および 6) から、ボルドー液の散布後、日数が経過することと日光の照射を受けることは、洗浄剤の除

去効果に対してマイナスの因子として働くが、一方、ボルドー液に展着剤を加用していることと圃場での散布段階でトマトの表面に無数の細毛が存在していることはプラスの因子として働くことが考えられる。両者のどちらがより強く洗浄効果に影響するかを見きわめる必要があると思われる。

文 献

- 1) 毛利善一，田村順一：食衛誌，17，413 (1976)
- 2) 毛利善一，田村順一：食衛誌，18，217 (1977)

(昭和 52 年 6 月 6 日受理)