農産物の洗浄に関する研究

(第1報) 噴霧・浸漬洗浄機構について

山沢新吾*・吉崎 繁*・前川孝昭*・大塚秀光**

Studies on the Washing Agricultural Products

Part I. Mechanism of spray and soak washing

SHINGO YAMAZAWA, SHIGERU YOSHIZAKI, TAKAAKI MAEKAWA
and HIDEMITSU OTSUKA

Physical factors affecting on the washing effect of the spray and soaking washing were investigated for the purpose to design effective washing installations. The following results were obtained.

1. Spray washing: 1) The washing time and the gravity flow rate of water had much influence on the washing effect, whereas the temperature of water had less influence. 2) Following experimental equation was obtained. $\eta = 26 \log v \frac{G}{g} \theta - 34$. η : washing effect (%), v : the mean velocity of sprayed water at nozzle outlet (cm/sec), G : the gravity flow rate of water (g/sec), θ : washing time (sec), g : gravity acceleration (cm/sec²).

2. Soaking washing: 1) The effects on the soaking washing were much less than that on the spray washing at the same washing time. 2) The washing effect, passing a certain washing time, reached to a state of equilibrium. And then the higher water temperature, the longer the time to a state of equilibrium and the larger the value of equilibrium washing effect was. 3) The washing driving force was related to the gradient of concentration in the film between the agricultural chemicals on the material surface and washing water. 4) Adding a very small quantity of acid (HCl) in the washing water, the washing effect reached to more than 90% in a minute.

(Received Sep. 13, 1972)

農産物に付着残留するいわゆる「残留農薬」は農産物表面に付着しているものと、農産物内部に含有されているものとがある。一般には表面に付着する農薬量の方が内部に含有される量よりもかなり多い結果が示されている¹⁾²⁾³⁾。したがって、食品衛生上の見地からすれば、少なくとも表面付着農薬の除去が必要である。また、農産物内部に含有される農薬および表面付着農薬の一部は完全に洗い落せないで、加工食品中にも農薬が混入される³⁾。この一因として洗浄装置設計資料の不足が考えられる。農薬の洗浄に関する研究は内外で若干なされてい

るが^{4)~9)}、これらは主として洗浄剤入りの水溶液中に浸漬したり、供試材料に多少の揺動を与えることによる洗浄性についての結果である。著者らは農産物を対象とした有効な洗浄効果を発揮する洗浄装置を設計するために、噴霧および浸漬洗浄による洗浄性に関する物理的因子の解明を試み、若干の検討を行なったので報告する。

実験装置および方法

1. 噴霧洗浄

* 東京教育大学農学部 (東京都目黒区駒場 2-19-1)

Tokyo University of Education, Faculty of Agriculture. Meguro-ku, Tokyo.

** 荏原製作所羽田工場 (東京都大田区羽田旭町 11-1)

Ebara Mfg. Co., Ltd. Ota-ku, Tokyo.

- ① リレー
② サーモレギュレーター（水銀温度計）
③ ヒーター（2KWH）
④ 水 槽
⑤ モーター
⑥ 無段変速機
⑦ プランジャー式ポンプ
⑧ ノズル
⑨ プルドン管式圧力計
⑩ 洗浄箱
⑪ 洗浄液回収ビン
⑫ 供試材料
⑬ 供試材料支持金具
⑭ 送水ホース

第1図 実験装置概略図

第1表 供試ノズルの仕様

ノズル番号	接合パイプサイズ (inch)	ノズル内径 (mm)
1/8 EX-410	PT 1/8 F	1.15
1/4 EX-424	PT 1/4 M	1.40
1/4 EX-432	PT 1/4 M	2.00
1/4 EX-440	PT 1/4 M	2.30
3/8 EX-452	PT 3/8 M	2.80
3/8 EX-482	PT 3/8 M	3.50
1/2 EX-4150	PT 1/2 M	4.20
1/2 EX-4220	PT 1/2 M	5.40

(1) 実験装置

実験装置は第1図に示すとおりであり、洗浄箱⑩中に供試材料（リンゴ）を上下から固定し、ノズル⑧より洗浄水を噴霧した。洗浄後の液はビン⑪に回収し、この液に含まれる銅量を比色法で定量分析した¹⁰⁾。また、洗浄された供試材料は蒸留水中でさらに手で洗い、その液の銅量を分析した。ノズル部の圧力は調節できるようにし、プランジャーポンプ⑦の回転数は無段変速機⑥により調節した。ノズル部の圧力はゲージ圧として圧力計⑨で測定した。洗浄水は水道水で、水温保持のため電熱ヒーター③にサーモレギュレーター②を結び調節した。なお、本実験で用いたノズルは第1表に示すとおりである。

(2) 供試材料

供試材料は市販のリンゴ（スターキング、国光）をあらかじめ手で洗い、これを通常の方法で調製したボルドー（三共ボルドー）液中（1.7～2.5%）

に浸漬後、数日間室温状態で自然乾燥させたものである。実験に際しては、リンゴの凹部を除いた一部を任意に切り取り（約4cm×4cm）、洗浄箱に入れた。

2. 浸漬洗浄

浸漬槽として家庭用7.5ℓジャーを用い、農薬付着リンゴを浸漬して経時的に液の銅量を噴霧洗浄と同様の方法で分析した。洗浄液は3ℓの水道水および1.25%塩酸を用いた。供試材料の調製は噴霧洗浄の方法と同様である。

実験結果および考察

噴霧洗浄、浸漬洗浄とも、洗浄の程度を判定するために洗浄効果（η）を次式よりも求めた。

$$\eta = \frac{\text{洗浄液中に移行した銅量}}{\text{洗浄液中に移行した銅量} + \text{洗浄後の果皮部付着銅残量}} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

1. 噴霧洗浄

(1) 洗浄効果におよぼす因子

噴霧洗浄の洗浄効果におよぼす因子はノズル部圧力、ノズルの大きさ、ノズルと被洗浄物との距離、被洗浄液流量、洗浄時間、洗浄液温度、噴霧角などである¹¹⁾¹²⁾。著者らは、これらのうち洗浄効果に特に重要と考えられるものとして、圧力（P）、流量（Q）、時間（θ）、洗浄液温（t）の4因子を取りあげ、この主効果を求めるために直交配列表を用いた実験計画法¹³⁾に基づき、4因子3水準 $L_9(3)^4$ の実験を行なった。その結果をF検定したところ、主効果は危険率5%以下で有意ではなかった。しかし、本実験のようにどの因子が洗浄効果に大きな影響をおよぼすかを調べる場合、全変動中に占める割合、すなわち寄与率を求めることによって結果を解釈することが可能である。実験結果より寄与率を求めると、第2表に示すとおり、洗浄時間および流量が大きく、温度と圧力は小さいことが判明した。以上の結果は一般に洗浄効果は低圧で大量の水を使用するよりも高圧で少量の水

第2表 寄 与 率

要 因	平方和	寄 与 率 (%)
圧 力	173.42	5.8
流 量	1115.45	37.2
洗 浄 時 間	1402.06	46.7
温 度	307.65	10.3
計	2998.58	100.0

を使用した方がよいといわれること¹¹⁾¹²⁾と反するように見える。圧力の影響が少なかった理由は以下のようである。

圧力水はノズルから噴出すれば、大気圧まで圧力が下り、その圧力エネルギーは速度エネルギーに変換され、これが洗浄に作用するものと思われる。すなわち、ベルヌーイの定理の適用により、流速は圧力の平方根に比例する量として洗浄作用をもつものと思われる。したがって、本実験の圧力範囲 (1.0~6.5 kg/cm²) での流速範囲は、他の因子の範囲に比較して狭くなる。また、洗浄液温度の影響が少ないのは、後述する浸漬洗浄の実験結果⁷⁾(浸漬時間が短かければ、洗浄水の温度にかかわらず洗浄効果は低い) から容易に理解できる。

(2) 洗浄効果におよぼす流速および流量の影響

さきの実験結果から流速の影響を調べるため、圧力および流速を大きくして実験した。その結果、第2図に示すとおり明らかに洗浄効果は流速の増加につれて二次関数的に増大することが判明した。次にノズルの流量 Q (cm³/sec) と速度 v (cm/sec) との関係を次式に示す。

第2図 流出速度と洗浄効果との関係

第3図 Qv と洗浄効果との関係

$$Q = c\pi d^2 v / 4 \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 c : 定数 (流量係数)

d : ノズル直径

(2)式に示すとおり、ノズル直径と流速とが変化すると、流量は直線的に変化しない。そこで、流量 Q と流速 v との積 $Q \cdot v$ をとり、洗浄効果との関係を調べると、第3図に示すとおり、片対数グラフ上で直線となった。

実験式は、

$$\eta = 63 \log Q \cdot v - 313 \dots\dots\dots (3)$$

であった。洗浄効果が $Q \cdot v$ に関係するということは、次のように考えることができる。一般に流体の運動量 J (g_w) は(4)式で表わせる¹⁴⁾。

$$J = G/g \cdot v \dots\dots\dots (4)$$

ただし、 G : 流体の重量流量 (g_w/sec)

g : 重力加速度 (cm/sec^2)

ここで、 G/g を流体の密度とすると、 $\rho \cdot Q/g$ に等しく、本実験では ρ が一定の非圧縮性流体であるので、 $G \propto Q$ と考えてよい。したがって、 $Q \cdot v$ は流体の運動量に比例する量となる。つまり、洗浄効果は流体の運動量に比例するものと思われる。

(3) 洗浄効果におよぼす流体の運動量および洗浄時間の影響

洗浄液温度を一定に保ち、運動量および洗浄時間を変化させた場合の結果は次に示すとおりである。

洗浄時間をパラメーターにして洗浄効果と運動量との関係を第4図に、運動量をパラメーターにして洗浄効果と洗浄時間との関係を第5図に示す。これによると、第4、5図ともにほぼ直線になるものと思われ、その傾きを求めると、両者ともほぼ等しく 26 であった。したが

第4図 運動量と洗浄効果との関係

第5図 洗浄時間と洗浄効果との関係

第6図 $\frac{G}{v} \cdot \theta$ と洗浄効果との関係

って各直線は、

$$\eta = 26 \log v \cdot G / g + A \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\eta = 26 \log \theta + B \quad \dots\dots\dots (6)$$

ただし、 A 、 B はそれぞれ洗浄時間、運動量によって決まる定数

よって、(5)、(6)式より、

$$\eta = 26 \log v \cdot G / g \cdot \theta - 34 \quad \dots\dots\dots (7)$$

を得る。すなわち、洗浄効果は一定の範囲内で流体の運動量と洗浄時間との積の対数に比例して増加するものと思われる。ちなみに η と $v \cdot G / g \cdot \theta$ の関係をプロットし、(7)式を描けば第6図のとおりである。

2. 浸漬洗浄

(1) 洗浄効果におよぼす因子

洗浄水温度が 10、20 および 40℃ の静水中で浸漬洗浄を行なった結果は第7図に示すとおりである。これによると、各温度条件とも洗浄時間が初期のうちは洗浄効果が急速に増大するが、しだいに緩慢となり平衡に達す

第7図 浸漬時間と洗浄効果との関係

第8図 洗浄水温度と平衡洗浄効果との関係

る。平衡値は温度が高いほど大きい。また温度が高い方が平衡に達する時間が長くなるものと思われる。平衡に達したときの洗浄効果は 40℃ で 24% 程度であり、噴霧洗浄に比べて同一洗浄時間において洗浄効果が落ちる。これらの平衡値は第8図に示すとおり、洗浄水温度に比例して増加することが判明した。

(2) 浸漬洗浄機構の検討

浸漬洗浄効果が温度に依存するということは本質的にどのような意味があるのか若干検討する。付着農薬であるボルドー液中の硫酸銅の溶解度とそのときの水温との関係は、10～40℃ の範囲内ではほぼ直線である。したがって、第8図の η_E と CuSO_4 の溶解度とはほぼ直線となる。

固体の溶解現象は次式によって表わせる¹⁵⁾¹⁶⁾

$$V \cdot dc/d\theta = KA(C_s - C) \quad \dots\dots\dots (8)$$

ただし、 C : 濃度 (g_w/cm^3)

C_s : 飽和濃度 (g_w/cm^3)

K : 物質移動係数 (cm/sec)

θ : 溶解時間 (sec)

A : 接触面積 (cm^2)

V : 容器の体積 (cm^3)

酒井¹⁷⁾は反応泥漿物の洗浄操作実験を行ない、(8)式が洗浄操作に適用できることを示唆している。そこで本実

験も(8)式を基本とした考察を試みた。

(8)式を $dc/d\theta = \frac{KA}{V} C_s \left(1 - \frac{C}{C_s}\right)$ と書きかえると、実

際の洗浄操作では、付着農薬量は農薬の溶解度に比較して極端に少ないので、近似的に $(C/C_s) \approx 0$ となる。したがって、(8)式は $dc/d\theta = -KAC_s$ となり、 $C = -KAC_s\theta$ が解となり、これは実験結果を説明しえない。

一般に、付着農薬の洗浄液中への拡散速度の変化は境膜内の濃度変化と考えられる。農薬が境膜を通して洗浄液に移行するとき、洗浄初期では濃度勾配は大きく存在するから洗浄速度は大きい。しかし、本実験のように静水中では境膜中を移行した農薬が自然対流によって液全体に広がらず、結局境膜近くの洗浄水濃度がしだいに高くなり平衡に達するものと思われる (η が θ のある値に対し飽和する。第7図参照)。ここで上記のような考えに基づき、境膜の濃度を(8)式においての洗浄水全体の飽和濃度 C_s ではなく、実験から η が平衡に達したときの見かけの洗浄水飽和濃度 (W_s/V) と考えると、(8)式は次式に書きかえられる。ただし、 θ が比較的短かい間で成立し、 $\theta = \infty$, $dW/d\theta = 0$ では成立しない。

$$\frac{dW}{d\theta} = -KA \left\{ \frac{W_s}{V} - (W_0 - W)/V \right\} \dots\dots\dots (9)$$

ただし、 W_s : η が飽和したときに含まれる銅重量 (μg_w)

W_0 : リンゴ果皮表面付着銅重量 (μg_w)

W : 時間 θ 後のリンゴ表面残留銅重量 (μg_w)

V : 洗浄液体積 (cm^3)

K : 物質移動係数 (cm/sec)

A : リンゴの表面積 (cm^2)

上式を初期条件 $W|_{\theta=0} = W_0$ を代入して解くと

$$\frac{W_0 - W}{W_s} = 1 - e^{-\frac{KA}{V}\theta} \dots\dots\dots (10)$$

である。ここで洗浄液温度 $40^\circ C$ の実験結果より、 W_s , A および V の値を代入して K の値を決定すると、

$$\frac{W_0 - W}{254.8} = 1 - e^{-0.059\theta} \dots\dots\dots (11)$$

(11)式による実験式の計算値と実験値とを比較すると第9図に示すとおり、相関係数 $r=0.990$ と高い。したがって、洗浄時の物質移動に関する推進力は境膜中の濃度勾配が関係すると考えられる。

第9図 実験値と計算値との関係

第10図 洗浄時間と洗浄効果との関係

(3) 洗浄液に酸を用いたときの洗浄効果

REED⁴⁾ は洗浄液に希塩酸などを用い、一種の浸漬洗浄によってリンゴに付着した鉛の洗浄試験を行なった。111°F (43.3°C) でおおむね 85% 以上の洗浄効果を得た。しかし浸漬時間との関係など、詳細は報告されていない。そこで REED にならい 1.25% 塩酸を用いて浸漬洗浄を行なった。その結果を第10図に示す。この図からわかるとおり、最初の1分以内に洗浄効果は 93% 以上にも達し、洗浄速度はきわめて大きい。その後は、時間をかけても洗浄効果は上らない。93% という値は REED の結果に近く、洗浄水に洗剤を溶かした足立²⁾の実験結果よりも洗浄効果がよい。この洗浄機構はリンゴ

表面の銅イオンと洗浄液中の塩素イオンとが化学反応して、これが洗浄液中に拡散するためと考えられる。これは単なる水や洗剤入りの水に比較して洗浄効果が大いという利点があり、とくに機械的作用による洗浄が不可能なブドウ、イチゴなどの洗浄に有利である。

(4) 噴霧洗浄と浸漬洗浄との関係

洗浄効果におよぼす因子は、噴霧洗浄では、主として流体の運動量および洗浄時間であって浸漬洗浄では、自然対流による流体の運動量は無視し得るので水温および洗浄時間が洗浄効果に影響する因子となる。両方とも洗浄時間が共通の因子となっているが、噴霧洗浄では数秒間に対し、浸漬洗浄では数 10 分であるから浸漬洗浄の洗浄速度はきわめて遅い。ちなみに、40℃ の浸漬の洗浄では、24% の農薬を除去するのに 60 分要する。一方、噴霧洗浄では 24% 除去するのに 0.5~3.5 秒であるから、浸漬洗浄の約 1000~7000 倍の速度で洗浄されることになる。以上のことから、噴霧洗浄は有効な洗浄操作といえるが、浸漬洗浄は水だけを洗浄水とする場合は補助的洗浄操作としてしか作用していない。

要 約

本研究はボルドーを付着させたリンゴを用い、噴霧洗浄および浸漬洗浄の洗浄効果におよぼす因子を解明し、さらに若干の検討を加えたものである。その結果、次に示す知見が得られた。

(1) 噴霧洗浄

i) 洗浄効果におよぼす因子のうち洗浄時間および流量は大きく、洗浄水温度は小さい。

ii) 洗浄効果を示す実験式として次式を得た。

$$\eta = 26 \log v \cdot G / g \cdot \theta - 34$$

すなわち、洗浄効果はノズル部の洗浄水の運動量および洗浄時間の積に関係する。

(2) 浸漬洗浄

i) 洗浄時間が同一であるとき、浸漬洗浄は噴霧洗浄に比較してきわめて洗浄効果が低い。

ii) 洗浄水温度が高いほど洗浄効果は大きい。

iii) 洗浄効果は一定時間経過後 平衡に達し、洗浄水

温度が高いほど平衡に達するまでの時間が長く、その平衡値も大きい。本実験では、10, 20, 40℃ の洗浄水に浸漬したときの平衡洗浄効果はそれぞれ、6.5, 13 および 24% 程度であった。

iv) 洗浄における物質移動の推進力は付着農薬表面と洗浄水との間に形成される境界膜内の濃度勾配が関係する。

v) 洗浄水中に少量の酸を加えると洗浄速度はきわめて大きくなり、洗浄効果も 90% 以上に達する。

文 献

- 1) 末永泉二・斉藤晴彦：衛生化学，11，73 (1965)。
- 2) 足立由郎・鶴飼暢雄：罐詰時報，47，(9) 17 (1968)。
- 3) 堺 敬一：衛生化学，12，114 (1966)。
- 4) REED, R. H.: *Agri. Eng.*, 18, (6), 261 (1937)。
- 5) 小佐野嘉子：日大文理学部研究年報，12，96 (1963)。
- 6) 川城 徹・岡田太郎・辰野 隆・藤巻晶子：衛生試験所報告，81，78 (1963)。
- 7) 聖成 稔・豊田勤治・森本紀子：食衛研，10，(12)，65 (1960)。
- 8) 小野口邦夫：食衛誌，4，362 (1963)。
- 9) 小谷新太郎・田辺弘也・中根正行・上田雅彦・高田ユリ・富山新一：食衛研，19，(8)，781 (1969)。
- 10) 武藤義一：比色分析法，初版 (共立全書)，p. 117, p. 155 (1968)。
- 11) 寺本四郎：食糧工学ハンドブック，再版 (朝倉書店)，p. 143 (1967)。
- 12) PARKER, M. E., HARVEY, E. H., SPAELER, E. S.: *Elements of Food Engineering II*, 1st ed., (Reinhold Pub. Corp.), p. 93 (1954)。
- 13) 石川 馨・中里博明・松本 洋・伊藤静男：初等実験計画法テキスト，改訂版 (日科技連)，p. 213 (1969)。
- 14) 原田正一・尾崎省太郎：流子工学，初版 (養賢堂)，p. 4 (1969)。
- 15) 大山義年・伊藤四郎：分離および混合，第 2 版 (丸善)，p. 160 (1959)。
- 16) HIXON, A. W., BAUM, S. J.: *Ind. & Eng. Chem.*, 33, (4), 478 (1941)。
- 17) 酒井信之：富山大学工学部紀要，11，79 (1959)。

(昭和47年9月13日受理)