果実野菜に残留する農薬の除去に関する研究^{*1}

(その 1) トマトに残留するボルドーの洗浄条件の検討

(昭和 51 年 2 月 20 日受理)

毛利 善一^{*2} 田村 順一^{*2}

Studies on Removal of Residual Pesticides from Fruits and Vegetables by Washing

Part. 1 A Study on Removal of Residual Bordeaux Used to Tomatoes in Laboratory

Zenichi MōRI and Junichi TAMURA

(Research Laboratories, Kao Soap Company: 1334, Minatoyakushubata, Wakayama)

For the purpose of finding a method for optimization of removal effect on the residual Bordeaux from tomato, an investigation has been made by use of tomato sprayed with Bordeaux in a laboratory.

It was found that the combined use of sugar fatty acid ester and potassium pyrophosphate exhibited good detergency to remove the residual Bordeaux on tomato.

Using this combined detergent, it was also recognized that almost complete removal of the residual Bordeaux was achieved through the following conditions: more than 0.2% of detergent concentration, over 2 minutes washing, above 25°C as washing temperature, and stirring of washing solutions with above 50 r.p.m.

(Received February 20, 1976)

緒 言

果実・野菜をはじめとする食品中の農薬の残留が、食品衛生上大きな問題となっており、残留基準値が設定されている¹⁾が、すべての食品、農薬が網羅されておらず、このため、適正な農薬の使用が必要とされる他、より完全な農薬除去技術が求められている。これまでに、残留農薬の洗浄除去性について、川城ら²⁾、小野口³⁾、小谷ら⁴⁾、出浦⁵⁾は、中性洗剤が効果があることを報告している。また、リンゴについては末永ら⁶⁾、久保田⁷⁾、飯島⁸⁾ら、山沢ら⁹⁾が、トマトについては足立ら¹⁰⁾が、さらにブドウについては大塚ら¹¹⁾が、それぞれ洗浄方法、条件について検討しており、中性洗剤の利用についても述べている。

著者らは、中性洗剤とは別の角度から安全性も考慮して、各成分が食品添加物から構成された洗浄剤の効果を確認するために、まず第1段階として、試料として加工時の洗浄が特に重要とされているトマトを選び、トマトに最も多く使用されているボルドーを除去対象として、最適洗浄条件を検討し、満足すべき結果を得たので報告する。

実験方法

1. 使用機器

a) 原子吸光分光光度計: Perkin Elmer 社製, 503 型

b) ジャーテスター: (株)入江製作所製

c) 家庭用ミキサー: 松下電器産業(株)製

2. 供試試料

a) 供試トマト: 摘果後1日経過したトマトに、4.の方法により、ボルドーを散布した後、1日放置したものを、洗浄用試料として使用した。

^{*1} 界面活性剤の食品への利用に関する研究 (第2報). 第1報を、毛利, 西沢, 葛見: 栄養と食糧, 28, 263 (1975) とする。

^{*2} 花王石鹼(株)和歌山研究所: 和歌山市湊薬種畑 1334

3. 供試薬剤および試薬

a) ボルドー：一般に使用頻度の高いといわれる 4-2 式, 4-4 式の中で, 4-4 式ボルドーを用いた。すなわち, 4 g/L 硫酸銅 (和光純薬(株)製, 試薬特級) 水溶液を, 等量の 4 g/L 酸化カルシウム (和光純薬(株)製, 試薬 1 級) 水溶液中にかくはんしつつ添加し, 用時調製¹²⁾した。

b) 展着剤：日本農薬(株)製 (商品名リノー)。成分, 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 68%

c) 界面活性剤：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル (ポリオキシエチレン平均重合度 9), 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS), アルキル硫酸ナトリウム (アルキル基鎖長の炭素数 12), ショ糖ラウリン酸エステル, ショ糖オレイン酸エステル

d) ビルダー：ピロリン酸カリウム, トリポリリン酸ナトリウム, クエン酸ナトリウム, リンゴ酸ナトリウム。いずれも和光純薬(株)製, 試薬特級

e) 中性洗剤：LAS 10% およびポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム 10% からなる混合水溶液を使用した。

その他試薬は, すべて特級品を使用した。

4. ボルドー散布方法

ジャーテスターのシャフトに皿状のステンレス製容器をつり下げ, その中に市販トマトを 1 個入れ, 100 rpm で回転させ, あらかじめ調製したボルドーを, 家庭用スプレーを用いて散布した。散布時間はボルドーがしずくとなって流れ落ちるまで行った。ボルドーは, 1 日 1 回 3 日間, 計 3 回にわたって散布した。なお, 展着剤はボルドーに対し 0.02% の割合で使用した。

5. トマトの洗浄

ボルドー散布処理したトマトを半切りにし, 一方を洗浄用サンプルとし, もう一方を洗浄しないでそのまま分析し, トマトに付着しているボルドー量を求めた。洗浄条件は, 実際にトマト洗浄の際に到達する pH (4.5) に調整した一定濃度の洗浄剤水溶液 800 ml 中に, 半切りのトマト 3 個を同時に入れて, 長さ 7 cm のプロペラ羽根を 100 rpm で回転させ, 5 分間 20~22° で洗浄した後, 同量の水道水で 30 秒間すすぎ洗いを行った。あらかじめ半切りのトマトの切り口から銅イオンが吸収されるかどうかを調べたが, 全く吸収はされなかった。

洗浄率は下式によって算出した。

洗浄率(%)

$$= \frac{(\text{無洗浄トマトの}) - (\text{洗浄トマトの})}{\text{無洗浄トマトのボルドー付着量}} \times 100$$

なお, 洗浄試験は, 3 回行い, その平均値を表示した。

6. ボルドー分析方法

ミキサー (刃はステンレス製) で破砕し, ジュース化したトマトを 30 g とり, 100 ml 容量の 3 角フラスコに入れ, 4N 塩酸 10 ml を加えた後, 空気冷却管を取り付

Table 1. Distribution of Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

No. of tests	Residues of each piece cutted in half up and down (ppm)		Total residues (ppm)
	I	II	
1	1.94 (52.3)	1.77 (47.7)	3.71
2	1.67 (47.3)	1.86 (52.7)	3.53
3	1.76 (49.4)	1.80 (50.6)	3.56
average	1.79 (49.7)	1.81 (50.3)	3.60

(), the proportion of Cu content on residues of each piece cutted in half to total residues (%)

け, 沸騰水中で 15 分間煮沸し, 水冷後, 東洋濾紙 No. 5 A で, ろ過し, ろ液を原子吸光分光光度計を用いて測定波長 324.7 nm で, 銅の測定を行った。銅標準液として, 和光純薬(株)製原子吸光分析用銅 1000 ppm 水溶液を希釈して用いた。トマト固有の銅量は 0.3~0.4 ppm 検出されたが, 測定値にはこれらの値を含めた。なお, 銅イオンのロ紙への吸着は, 本分析操作では認められなかった。

実験結果および考察

1. トマト表面におけるボルドーの分析

洗浄試験を行うに当たり, 全体に均一にボルドーが付着しているか否かをみるために, 均等にトマトを縦に 2 分割し, それぞれの付着量を測定した結果を Table 1 に示した。2 分した各片の数値は理論値に比べて最大で ±3% 近い差があり, 完全には一致しなかったが, 3 個のトマトについて平均したところ, 縦に 2 分した各片にほぼ同量付着していることを確認できた。縦に 2 分した各片が互いに対称でもなく, また完全な球体でもないこと, スプレーより噴射される霧の粒子の大きさが一定でないことを考慮した場合, この程度のばらつきは, やむを得ないと考えられる。一応, これらの結果より, トマトを縦に半分切りにして, 各々洗浄前と洗浄後の付着量を求める方法が, ある程度, 妥当であることを確認することができた。

2. ショ糖脂肪酸エステルと他の界面活性剤との洗浄効果の比較

ショ糖脂肪酸エステルは, 我国で食品添加物として許可されている界面活性剤の中で唯一の親水性の強いもので, 洗浄剤への利用に関し, 幾つかの報文^{13)~15)}が発表されている。Table 2 において, 代表的界面活性剤とショ糖脂肪酸エステルとの洗浄効果を比較したが, 界面活性剤の種類による洗浄効果の差は見られず, また, 水洗いと比べて界面活性剤の洗浄効果が特に優れているといった結果は得られなかった。ショ糖脂肪酸エステルは, 洗浄剤としての効果の点では他のものと差がないが, 食

Table 2. Removal Effect of Surface Active Agents on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Surface active agent ^{a)}	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
Polyoxyethylene nonylphenylether	5.00	1.83	63.4
Sodium alkylbenzene sulfonate	5.09	1.75	65.7
Sodium alkyl sulfate	5.12	1.82	64.7
Sugar laurate	5.05	2.01	60.1
Water (Control)	4.98	2.27	54.3

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Concentration of surface active agent, 0.1%

^{b)} Removal efficiency (%)

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

Table 3. Removal Effect of Builders on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Builder ^{a)}	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
Sodium citrate	4.14	1.06	74.3
Sodium malate	4.20	1.24	70.5
Potassium pyrophosphate	4.09	0.78	80.9
Sodium Tripolyphosphate	4.13	0.77	81.3

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Concentration of builder, 0.05%

^{b)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 2.

品添加物として許可されており、安全性の点で優れているので以下の実験に使用した。

3. ビルダー単独およびシヨ糖脂肪酸エステルとの組合せによる洗浄効果

ビルダーとして、一般に縮合リン酸塩、有機酸塩、有機キレート化剤などが知られているが、その中でも特に食品添加物に限定し、洗浄試験を行った。Table 3 にビルダー単独使用の場合の洗浄効果を示す。縮合リン酸塩系の方が有機酸塩系の効果より優れていた。Table 4 に、ビルダーとシヨ糖脂肪酸エステルとの併用時の洗浄効果について示す。この場合も、やはり、縮合リン酸塩系の

Table 4. Influence of Combination of Sugar Laurate and Builders to Removal Effect on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Builder ^{a)}	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
Sodium citrate	4.17	0.67	83.9
Sodium malate	3.58	0.66	81.6
Potassium pyrophosphate	4.13	0.34	91.8
Sodium tripolyphosphate	4.01	0.40	90.1

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Concentration of builder; 0.05%; concentration of sugar laurate; 0.05%

^{b)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 2.

効果の方が有機酸塩系の効果を上回ることが認められた。いずれもシヨ糖脂肪酸エステル単独あるいはビルダー単独の場合に比べて洗浄効果は増強された。

4. 洗浄剤濃度の影響

界面活性剤として、シヨ糖ラウリン酸の代わりに発泡性の少ないシヨ糖オレイン酸エステルを配合し、ビルダーとして洗浄剤が液体のためにトリポリリン酸ナトリウムよりも水溶性の高いピロリン酸カリウムを採用し、リン酸は全体の pH を中性に保つために使用し、Table 5 に示す洗浄剤（これらの成分はいずれも使用基準のない

Table 5. Influence of Concentrations of Detergent A^{a)} to Removal Effect on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Concentration of detergent (%)	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
0	4.69	2.04	56.4
0.1	4.78	0.87	81.8
0.2	4.51	0.38	91.6
0.3	4.38	0.31	92.9

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Composition of detergent A

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

^{b)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 2.

Table 6. Comparison of Detergent A and Liquid Detergent for Kitchen Use in Removal Effect on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
Detergent A ^{b)}	4.23	0.34	92.0
Liquid detergent for kitchen use ^{c)}	4.41	1.39	68.5

These values are expressed as the average of three tests.

^{a)} Removal efficiencies were calculated in the same way as those in Table 2.

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

^{c)} Concentration of liquid detergent for kitchen use: 0.2%

Table 7. Influence of Washing Times to Removal Effect of Detergent A^{a)} on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Washing time (seconds)	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
30	4.84	1.54	68.3
60	4.75	0.75	84.3
120	4.96	0.42	91.5
300	4.82	0.30	93.8

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 2.

食品添加物であり、なるべく安全なものを組み合わせた。以後、洗浄剤 A と称する) を配合し、以下、標準使用条件を検討した。

Table 5 に示すように、0.2% 以上の使用濃度では、効力はほとんど増加しないことが認められた。

足立ら¹⁰⁾によれば、ボルドー除去について中性洗剤による洗浄と水洗との間に大きな差がないことより、中性洗剤と洗浄剤 A の洗浄効果について比較した。Table 6 に示すように、ボルドー除去に関する限り、洗浄剤 A の方が効力的に数段上回っていることを確認した。

5. 洗浄時間の影響

洗浄剤 A を用いて、洗浄時間について検討した結果を、Table 7 に示す。2 分以上、洗浄すれば、洗浄効果は、ほぼ横ばいとなることが認められた。

Table 8. Influence of Washing Temperatures to Removal Effect of Detergent A^{a)} on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Washing temp. (°C)	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
15	4.54	0.63	86.2
25	4.69	0.44	90.6
35	4.82	0.30	93.8
45	4.48	0.25	94.5

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 2.

Table 9. Influence of Stirrings to Removal Effect of Detergent A^{a)} on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato

Intensity of stirring (r.p.m.)	Residues		Removal efficiency ^{b)} (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
30	4.52	0.71	84.2
50	4.44	0.38	91.5
100	4.68	0.32	93.1

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 2.

6. 洗浄温度の影響

洗浄剤 A の洗浄温度との関係について調べた。Table 8 に示されるように、高温洗浄の方が洗浄効果の点で有利であるが、あまり高温で洗浄することは品質的に好ましくないので、30~35°が適当と思われる。

7. かくはんの影響

Table 9 に、プロペラ羽根の回転数を変えて、洗浄への影響を調べた結果を示す。かくはんが強まるほど、洗浄効果も比例して増強されることが確認できた。しかしながら回転数 50 rpm 以上になると、効力の増強は、緩やかになることも認められた。

8. 洗浄液 pH の影響

一般にトマト洗浄液は、トマト中のクエン酸などの溶出のため pH 4.5~5.0 となっているほか、酸を添加して洗浄¹⁰⁾するケースも多く、ボルドー除去を対象とした場合に酸洗浄が効果的であるとの報告も幾つか発

Table 10. Influence of pH to Removal Effect on Residual Bordeaux (Cu) Added to Tomato by Washing

Washing proce- dures pH	Water washing			Detergent A ^{a)} washing		
	Residues		Removal efficiency (%)	Residues		Removal efficiency (%)
	Before washing (ppm)	After washing (ppm)		Before washing (ppm)	After washing (ppm)	
2	4.33	0.36	91.8	4.00	0.28	93.1
3	4.12	0.56	86.5	4.28	0.33	92.2
4	4.64	1.52	67.2	4.50	0.37	91.9
5	4.19	2.09	50.2	4.38	0.39	91.0
6	4.67	2.78	40.4	4.24	0.40	90.5

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 2.

表^{8), 9)~10)} されていることより, 中性から酸性領域まで pH を変化させて, 洗剤 A を添加した場合と無添加の場合の洗浄効果について比較した。Table 10 より明らかなように, pH が低いほど, いずれも洗浄効果は高められる。特に洗剤 A 無添加の場合, 著しく増強されることが認められた。逆にいえば, 洗剤 A を添加することにより pH の変動による洗浄効率への影響が小さくなり安定した効果が得られるが, もし酸のみで洗浄する場合には, 絶えず, 酸を連続的に添加するなど pH が上昇しないように留意しなければならないことが, 本実験結果から分かる。ボルドーの場合, pH が低いほど洗浄効率が良くなるのはトマト表面の銅が溶解されやすくなるためと思われる。

なお本実験において使用したトマトのボルドー散布前の銅量は, 測定の結果, いずれも 0.3~0.4 ppm であった。したがって, 本実験で 0.3~0.4 ppm の銅残存量を示したものについては, ほぼ完全に銅は除去されているとみなすことができる。トマト中の固有銅量について, 0.1~0.6 ppm (Hopkins, Eisen)¹⁷⁾, 0.6~2.6 ppm (Bohart)¹⁷⁾, 0.7~1.5 ppm¹⁰⁾ とかなりバラツキがある。本実験で得られた 0.3~0.4 ppm の数値は必ずしもトマト固有銅量と断言できないが, 洗剤 A の洗浄力からいって, ほぼ固有銅量に近いであろうことが推察できる。

要 約

洗浄によるトマト表面のボルドー除去効果について検討し, 以下の結果を得た。

1) 各種の代表的界面活性剤とシヨ糖脂脂肪酸エステルのトマトに付着したボルドーの除去効果を比較したが, ほとんど差は見られなかった。

2) シヨ糖脂脂肪酸エステルにビルダーを併用することにより, ボルドー除去効果を, 大幅に増強できることを確認した。ビルダーとして, 縮合リン酸塩が良好な結果

を示し, 有機酸塩の効力を上回った。

3) 安全性を考慮して, 界面活性剤としてシヨ糖脂脂肪酸エステルを, ビルダーとして最も良好な結果を示したピロリン酸カリウムを主成分とした液体洗剤を配合した。このものは, 各成分が食品添加物から構成されており, 従来からの中性洗剤と比較した場合, ボルドー除去に関しては, はるかに, 優れた性能を有することが認められた。

4) 本洗剤は, 濃度 0.2% 以上, 洗浄時間 2 分以上, 洗浄温度 25° 以上, かくはん 50 rpm 以上の使用条件では, ほぼ満足すべき結果を示した。

5) 酸添加のみでトマトを洗浄した場合, pH の上昇とともに, 急激にボルドー除去効果が低下するために, 酸の濃度管理を厳重に行う必要があることが分かった。これに対し, 本洗剤を使用した場合, 洗浄効力は pH の影響をあまり受けないので, pH の調整に留意する必要も少なく, 実際の使用に当たっては有利であることを確認した。

文 献

- 1) 農薬の残留基準: 食衛誌. **16**, 82 (1975).
- 2) 川城 巖, 岡田 太郎, 辰 濃 隆, 藤巻 昌子: 衛生試験報. **81**, 78 (1963).
- 3) 小野口 邦夫: 食衛誌. **4**, 362 (1963).
- 4) 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: 食品衛生研究, **19**, 781 (1969).
- 5) 出浦 浩: 食衛誌. **13**, 63 (1972).
- 6) 末永 泉二, 斎藤 晴彦: 衛生化学, **11**, 73 (1965).
- 7) 久保田 源四郎: 缶詰時報, **42** (10), 47 (1963).
- 8) 飯島 隆志, 青井 由美: 食品工誌. **12**, 239 (1965).
- 9) 山沢 新吾, 吉崎 繁, 前川 孝昭, 大塚 秀光: 同上, **20**, 54 (1973).
- 10) 足立 由郎, 鶴飼 暢雄: 缶詰時報, **43** (9), 17 (1964).

-
- 11) 大塚謙一, 吉沢 淑, 今井四郎, 相羽浩一, 猿渡一由: 食衛誌. **3**, 69 (1962).
 - 12) 上遠 章, 河田 党, 堀 正侃編集: “農薬講座 3” p. 35 (1964) 朝倉書店.
 - 13) Osipow, L., Snell, F.D., Marra, D.: Ind. Eng. Chem., **48**, 1462 (1956).
 - 14) Schwartz, A. M., Rader, C. A.: J. Am. Oil Chem. Soc., **42**, 800 (1965).
 - 15) Osipow, L., Snell, F.D.: *ibid.*, **38**, 184 (1961).
 - 16) “食品技術普及シリーズ第9号トマト加工技術”p. 41 (1974) 農林省食品総合研究所.
 - 17) 同上, p. 15 (1974) 農林省食品総合研究所.