めん類のゆで時における収穫後使用農薬の溶出挙動

(平成4年6月23日受理)

有 田 俊 幸*

Elution Patterns of Post-harvest Application Pesticides from Noodles during the Boiling Process

Toshiyuki ARITA

(Tokyo Metropolitan Food Technology Research Center: 1-9,
Kandasakumacho, Chiyoda-ku, Tokyo 101, Japan)

The elution patterns of post-harvest application pesticides such as chlorpyrifosmethyl, fenitrothion and malathion were investigated during the boiling processes of Udon, Chinese noodles and buckwheat noodles made from imported wheat grain.

With the increase of boiling time, the residual pesticides in noodles gradually decreased, and the remaining pesticide ratios in boiled noodles consequently became 40~70% for Udon, 70~80% for buckwheat noodles and 4~5% for Chinese noodles respectively, whereas malathion was not detected in Chinese noodles.

The sums of pesticide contents in water and in noodles were considerably decreased after boiling compared with those in the original raw noodles.

There was no remarkable difference among the remaining pesticide ratios in noodles regardless of the changes of pesticide contents in the materials or of the volume of water used for boiling.

(Received June 23, 1993)

Key words: クロルピリホスメチル chlorpyrifosmethyl; フェニトロチオン fenitrothion; マラチオン malathion; うどん udon; 中華めん chinese noodle; 日本そば buckwheat noodle; ガスクロマトグラフィー (FPD) gas chromatography (FPD)

緒 言

めんに使用する小麦粉は、アメリカ、カナダ、オーストラリアからの輸入小麦を原料としたものが多く、国産小麦はうどん用小麦粉を除いて使用割合は少ない^{1), 2)}。

近年、これら輸入小麦に使用されている有機リン系農薬に関心がもたれるようになった^{3)~6)}。

めんに使用する小麦粉については、うどんではオーストラリア産のものが色調、食感などの点で優れているため広く使用されているが、このオーストラリア産小麦を

原料とする小麦粉からはフェニトロチオンの検出例が報告されている⁶⁾。また、アメリカ及びカナダ産小麦からの小麦粉も、一般にはめん用粉として使用されているが、これらの中にもマラチオン、クロルピリホスメチルの検出例が報告されている⁶⁾。

うどんやそばなどのめん類は、製めん後ゆでてから食べられるため、小麦粉に含まれるこれら農薬は、ゆでる過程で減少することが知られている⁷⁾。しかし、ゆでる過程でのデンプンやタンパク質などの溶出挙動についてはすでに報告されているが^{8)~10)}、小麦粉に含まれる農薬が、これらの成分と同様の挙動で溶出するかは不明である。

* 東京都立食品技術センター：〒101 東京都千代田区神田佐久間町 1-9

そこで、小麦粉からの検出例の見られるクロルピリホスメチル、フェニトロチオン、マラチオンについて、生めんゆで時における溶出挙動を調査するとともに、めん類からの農薬を除去できるゆで方について検討した。

実験方法

1. 試薬及び標準溶液

有機溶媒及び農薬標準品はいずれも残留農薬試験用のものを使用した。3種類の農薬標準品はそれぞれ100 ppmになるようにアセトンを加え、混合標準溶液とした。フロリジルは60～80メッシュのものを130°で一夜活性化したものを用いた。

2. 生めんの調製方法

うどん、中華めん、日本そばそれぞれの生めんを試験に使用した。なお原料粉は、うどん、中華めんは小麦粉のみとし、日本そばはそば粉と小麦粉の混合粉(4:6)とした。小麦粉は、あらかじめ分析して農薬が検出されないことを確認した市販品に、3種類の農薬をそれぞれ0.2 ppmの濃度になるように添加し、よく混和したものを使用した。

製めん条件については、加水量はうどん33%、中華めん32%、日本そば30%（各々原料粉当たり）として、うどんでは食塩を1.67%、中華めんではかん水（主成分は、炭酸カリウム70%、炭酸ナトリウム18%、リン酸二ナトリウム5%）を1%添加し、製めん機を用いて生めんを製造した。麺帯の厚さは、うどんは2.7 mm、中華めん及び日本そばは1.0 mmに調整し、切り刃は、うどんの場合は11番、中華めん及び日本そばは20番を使用した。

3. ゆで試験

1) ゆで時間と農薬の溶出量

うどん、中華めん、日本そばの生めん各500 gを沸騰水5 Lでゆでた。ゆで時間は、うどんは3, 6, 9, 12及び15分間、中華めん、日本そばは2, 4, 6, 8及び10分間として、ゆであがっためんを直ちにざるに移し、ゆで液は別に採取して試料とした。

2) 小麦粉への農薬添加量と溶出量の関係

小麦粉に、各農薬を0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6及び3.2 ppmになるよう添加したものでうどんを作り、10倍量の湯で10分間ゆでて、めん及びゆで液中の農薬を分析した。

3) ゆで用水の量と農薬の溶出割合

各農薬が0.2 ppmになるように添加した小麦粉でうどんを作成した後、ゆで用水が生めんの重量に対して5, 10, 15, 20及び25倍の水量でゆでた場合の農薬の溶出割合を、めん及びゆで液を分析して求めた。

4. 分析方法

3農薬の分析は、環境庁告示のフェニトロチオンの分析法¹⁾に準じて同時定量した。すなわち、めんを等量の水と共にホモジナイザーで均質化し、30 gをアセトン100 ml及び50 mlで2回抽出し、抽出液を合わせてろ

過した。ろ液を減圧下で濃縮後、飽和食塩水200 mlを加えてヘキサン100 mlで2回抽出し、溶媒を減圧留去した後、ヘキサン30 mlに溶解した。これをアセトニトリル30 mlで2回抽出し、ヘキサン50 mlで洗浄して溶媒を留去した。フロリジル7 gを内径15 mmのカラム管に、ヘキサン-アセトン(4:1)混液を用いて充てんし、あらかじめこの混液10 mlに溶解した試料を注入した後、同液100 mlで溶出した。溶媒を留去した後、アセトンで1.5 mlとしたものをガスクロマトグラフィー(GC)用試験溶液とした。

ガスクロマトグラフィー条件

ガスクロマトグラフ：(株)島津製作所 GC-14A

検出器：FPD (P)

カラム：内径2.7 mm、長さ1.5 m、ガラス製

充てん剤：5% OV-101（クロモソルブ w）60～80 mesh

キャリアーガス：N₂ 1.0 kg/cm²

注入口、検出器温度：250°；カラム温度：200°

5. 試料の乾物当たりの分析値の算出

小麦粉及びゆでめんは、135°で恒量になるまで乾燥して水分量を求め¹²⁾、この値を用いて試料の乾物当たりの

Fig. 1. Gas chromatogram of 3 pesticides (4 ng)

1: Chlorpyrifosmethyl

2: Fenitrothion

3: Malathion

Table 1. Recovery Tests for 3 Pesticides in Noodles*

Noodle	Material weight (g)	Moisture of material (%)	Dried weight (g)	Appendix (g)	Added 3 pesticides (mg)	Pesticide concentrations in dried material (ppm)	Pesticide	Analytical value (ppm)	Recovery rate (%)
Udon	500	14.9	425.7	8.3 (Salt)	0.1	0.230	Chlorpyrifosmethyl Fenitrothion Malathion	0.192 0.216 0.164	83.5 93.9 71.3
Chinese noodle	500	14.5	427.6	5.0 (Kansui)	0.1	0.231	Chlorpyrifosmethyl Fenitrothion Malathion	0.194 0.223 —	84.0 96.5 —
Buckwheat noodle	500	15.8	420.9	0	0.1	0.238	Chlorpyrifosmethyl Fenitrothion Malathion	0.243 0.276 0.224	102.1 116.0 94.1

* $N=4$

—: Not detected

Fig. 2. Changes of the residual pesticide contents in 3 kinds of noodles during the boiling process

●—● Udon (a)
○—○ Udon (b)
▲—▲ Chinese noodle (a)
△—△ Chinese noodle (b)
■—■ Buckwheat noodle (a)
□—□ Buckwheat noodle (b)
(a) residual pesticide content in noodle (mg/1000 g of dried noodle after boiling)
(b) residual pesticide content in noodle (mg/1000 g of boiled noodle)

農薬含量を算出した。

実験結果及び考察

1. GC による分析

上記の条件で試験溶液 4 μ l を注入したときの最小検出量と、本法に従って操作したときの試料についての検出限界は、クロルピリホスメチルでそれぞれ 0.1 ng, 0.003 ppm, フェニトロチオン 0.1 ng, 0.003 ppm, マラチオン 0.2 ng, 0.005 ppm であった。

各農薬 1.0 ppm を含む小麦粉について分析したときのクロマトグラムを Fig. 1 に示した。

2. 添加回収試験

各農薬を 0.2 ppm 含む原料粉より製造した生めんを分析し、その値より添加回収率を求めた。原料粉の水分含量、食塩添加量（うどん）、かん水添加量（中華めん）を考慮して、原料粉乾物当たりの農薬濃度の値に補正すると、各めんの原料粉とも約 0.23 ppm となった。生めんの農薬分析値（乾物当たり）をこの数値で割った値から各農薬の添加回収率を算出したところ、Table 1 のよ

うな結果を得た。

生めんでの添加回収率は、クロルピリホスメチル、フェニトロチオンについては 80% 以上と比較的良好だったが、マラチオンはうどんで約 70% とやや低く、中華めんでは検出されなかった。これは、マラチオンがアルカリで分解しやすく、特に中華めんの場合はかん水を使用しているため、分解したものと考えられる⁷⁾。マラチオンのかん水添加時における分解の機構については、今後詳細な検討が必要である。

3. ゆで時間と農薬の溶出量

うどん、中華めん及び日本そばを 10 倍量の湯でゆでた時に、めんに残留する農薬量を経時的に測定した結果を Fig. 2 に示した。

めんの成分のゆで過程における溶出挙動については、ゆで時間の経過と共にめんが相当量の水を吸収するため、めんの見かけ上の農薬濃度で表した場合と、めんの乾物当たりに換算したその場合とでは異なることが予想されたので、Fig. 2 ではめん中の農薬含量の経時的変

Table 2. Ratios of the Pesticide Contents in Boiled Noodles and in Residual Boiled Water to those in Raw Noodles and their Total Ratios during the Boiling Process*

(1) Udon

Boiling time	Chlorpyrifosmethyl			Fenitrothion			Malathion		
	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios
3 min	56.2%	6.7%	62.9%	44.4%	16.2%	60.0%	46.6%	1.9%	48.5%
6	39.8	8.2	48.0	40.9	24.3	65.2	29.0	3.1	32.1
9	33.3	7.4	40.7	35.3	27.9	63.2	23.4	5.0	28.4
12	29.3	6.8	36.1	30.4	29.6	60.0	18.8	6.4	25.2
15	28.5	6.1	34.6	28.3	28.9	57.2	15.2	7.3	22.5

(2) Chinese noodle

Boiling time	Chlorpyrifosmethyl			Fenitrothion			Malathion		
	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios
2 min	18.2%	4.4%	22.6%	23.6%	18.2%	41.8%	—	—	—
4	7.0	4.7	11.7	8.6	20.1	28.7	—	—	—
6	3.7	2.3	6.0	4.0	14.0	18.0	—	—	—
8	1.8	0.9	2.7	2.0	9.8	11.8	—	—	—
10	1.4	0.6	2.0	1.5	7.5	9.0	—	—	—

(3) Buckwheat noodle

Boiling time	Chlorpyrifosmethyl			Fenitrothion			Malathion		
	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios
2 min	53.5%	2.9%	56.4%	58.0%	14.6%	72.6%	60.9%	21.6%	82.5%
4	41.4	2.1	43.5	43.3	17.9	61.2	45.3	28.1	73.4
6	31.4	2.5	33.9	31.9	22.0	53.9	31.9	38.8	70.7
8	27.4	3.0	30.4	27.8	26.8	54.6	28.3	53.3	81.6
10	26.3	2.1	28.4	26.5	23.4	49.9	26.2	50.6	76.8

* N=2

—: Not detected

化について、両者ともに示すこととした。

いずれの場合も、ゆではじめに急速に農薬がゆで液に溶出し、うどんでは約 10 分、中華めん、日本そばで 7～8 分を経過すると溶出速度が遅くなっていったが、生めん中の農薬量に対するゆで後のめんの残留量については、乾物当たりの換算値の場合は、うどんではクロルピリホスメチル、フェニトロチオンが最終的に約 70%、マラチオンは約 40% が残留し、日本そばではいずれの農薬とも 70～80%、中華めんではマラチオンが消失したほかは 4～5% の残留となった。一方、ゆであがりのめん（水を吸収した見かけ上のめん）当たりでは、うどん、日本そば共に各農薬とも最終的に 20～30% の残留、中華めんでは 1～2% の残留であった。

ただし、通常のゆで時間はうどんでは 10～15 分、中華めん、日本そばは 3 分程度であるので、この時間での残留割合を考えると、乾物当たりでうどんはいずれの農薬も 50～70%、中華めん約 30%（マラチオン以外）、日本そば 80% 以上、同様にゆでめん当たりでは、うどん 20～40%、中華めん 15% 前後、日本そば 40～50% と推定された。

生めんからのゆで用水への農薬の溶出を確認する目的で、ゆで液についても分析した。ゆで液中の農薬濃度よりめんから溶出してきた農薬量を算出し、ゆでめん中に残留する量と共に、元の生めん中の農薬含量に対する割合を計算して、これらの合計値から農薬のゆで時の分解、消失挙動を調査し、結果を Table 2 に示した。

Table 3. Ratios of the Pesticide Contents in Boiled Noodles and in Residual Boiled Water to those in Raw Noodles and their Total Ratios in the Case of Using Flour which Contain Several Contents of Pesticides*

Pesticide content	Chlorpyrifosmethyl			Fenitrothion			Malathion		
	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios
0.1 ppm	42.5%	1.9%	44.4%	53.6%	25.5%	79.1%	23.8%	7.3%	31.1%
0.2	54.9	2.5	57.4	55.7	25.9	81.6	44.7	11.0	55.7
0.4	61.7	2.8	64.5	68.9	30.7	99.6	40.2	10.1	50.3
0.8	56.7	2.7	59.4	63.1	25.3	88.4	38.9	9.7	48.6
1.6	62.7	2.6	65.3	64.3	24.5	88.8	40.2	7.4	47.6
3.2	57.7	2.5	60.2	63.0	23.3	86.3	42.8	5.3	48.1

* N=2

Table 4. Ratios of the Pesticide Contents in Boiled Noodles and in Residual Boiled Water to those in Raw Noodles and their Total Ratios in the Case of Using Several Volumes of Boiling Water*¹

Volume* ² of water	Chlorpyrifosmethyl			Fenitrothion			Malathion		
	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios	Boiled noodle	Boiled water	Total ratios
5 times	56.8%	1.3%	58.1%	63.6%	19.0%	82.6%	47.5%	22.7%	70.2%
10	55.1	3.4	58.5	58.1	29.6	87.7	42.4	7.0	49.4
15	51.3	3.8	55.1	53.8	29.7	83.5	37.3	—	37.3
20	55.1	4.6	59.7	58.1	29.3	87.4	39.4	—	39.4
25	52.1	7.0	59.1	56.8	40.7	97.5	39.4	—	39.4

*¹ N=2*² Multiple of the weight of raw noodle

—: Not detected

めん中の農薬残留量とゆで液中に浸出された農薬量を合計しても 100% にはならないことが分かるが、このことは、生めんに含まれていた農薬がゆで操作中に分解したものと推定され、ゆで時間が長くなるに従いその傾向が強くなっている。クロルピリホスメチルではその程度が大きく、うどんを約 10 分間、日本そばを約 3 分間ゆでた場合、生めんに含まれる農薬の 60~70% が消失した。

馬拉チオンの消失する割合はうどんでは 70~80% と大きく、日本そばは 30% 程度であった。フェニトロチオンについてはうどん、日本そばともに消失は約 40% であった。

日本そばの馬拉チオンの残留割合が高いが、これはそば粉に特有な成分が関与していることも考えられる。特にそば粉は小麦粉に比べて水溶性のタンパク質が多いことが知られており¹³⁾、これに伴うゆで液の粘度の高さなども影響している可能性がある。

中華めんでは、ゆで時間を長くとると消失割合が著しく高まるが、通常の 3 分程度のゆで時間ではクロルピリホスメチルで約 80%、フェニトロチオンは 60~70% 程度が消失するものと思われる。馬拉チオンは中華めん及

びゆで液のいずれからも検出されなかった。

これらの結果より各農薬の溶出の特徴としては、馬拉チオンが最も溶出若しくは消失しやすく、ついでクロルピリホスメチル、フェニトロチオンの順であることが分かった。

4. 小麦粉中の農薬量とゆで時の溶出挙動

めんをゆでた時の、小麦粉中の農薬含量の多少による農薬浸出挙動の違いについて、うどんを用いて検討した。

小麦粉中の農薬が 0.1~3.2 ppm になるように 6 種類調製し、これらを原料としてうどんを製造した。生めんの重量に対して 10 倍量のゆで用水で 10 分間ゆでて、めん及びゆで液について含有量を測定した。

分析結果は、めんの乾物当たりに換算した含量を用いて、元の生めんに含まれる各農薬の量に対する残留割合として表した。また、めんとゆで液の分析結果より、めん及びゆで液中の各農薬量の、元の生めん中の農薬含量に対する割合を計算し、これらの合計からゆで時における農薬の消失量を測定し、その結果を Table 3 に示した。

小麦粉中の農薬量が 0.2 ppm より少ないものでは消

失割合が若干大きくなる傾向はあるが、0.2 ppm 以上では消失割合はクロルピリホスメチルで約 40%、フェニトロチオン約 10%、マラチオン約 50% とほぼ一定であった。

従って、原料中の農薬含量に違いがあっても、消失割合にはほとんど差がないことが分かり、ゆで後のめんの農薬含量については、ゆで時間の長さ、ゆで温度などの影響の方が大きいと考えられる。

5. ゆで水の量による生めんからの農薬の溶出割合

生めんは通常その重量に対して約 10 倍の湯量でゆでる場合が多いが、ゆで用水の量が農薬の溶出に影響を与えることが予想された。そこで、生うどんの重量に対し、5, 10, 15, 20 及び 25 倍量の湯でゆでた場合の、めん及びゆで液の農薬残留（生めん中の含量に対する割合）と湯量との関係を調べ、その結果を Table 4 に示した。

湯量が増えると農薬のめんからの溶出割合は増加するが、顕著な増加とはいえず、ゆで用水の基本量とされる生めんの 10 倍量の湯よりも多い量でゆでた場合でもほとんど変化がみられなかった。10 倍量よりも少ない場合には残留値が高くなる傾向があるが、これはゆで液の粘性が関与していることも推測され、10 倍量より多い湯量では粘性に差が出にくいということが上記の理由の 1 つとして考えられる。従って湯量は最低 10 倍量は必要であるが、それ以上の量でゆでても、めんからの農薬の溶出を促進することは期待できないことになる。今後、ゆで液の粘度と農薬の溶出挙動について、更に詳しい検討が必要である。

ゆで方の条件としては、その他ゆで用水の pH、硬度、食塩などの塩類添加による影響なども考えられるが、これらの点についても検討中である。

要 約

小麦に使用される収穫後使用農薬であるクロルピリホスメチル、フェニトロチオン、マラチオンの、めん類のゆで操作中における溶出挙動を、うどん、中華めん、日本そばを用いて調べた。

1) ゆで時間と溶出量の関係では、めん中の農薬はゆで時間の経過とともに減少していくが、うどんでは 10 分程度、日本そば、中華めんでは 7~8 分経過すると溶出速度が低下した。この時点での残留割合は、めん乾物

当たりでみた場合、いずれの農薬ともうどんは 40~70%、日本そば 70~80%、中華めん 4~5%（マラチオン以外）となり、中華めんではマラチオンは全く検出されなかった。

2) うどんで 10 分程度、日本そば、中華めん約 3 分の、通常のゆで方をした場合の残留割合では、うどんはいずれの農薬も 50~70%、日本そば 80%以上、中華めん約 30%（マラチオン以外）と考えられた。

3) ゆで操作中に農薬の消失がみられ、揮散若しくは分解したものと推定された。その程度はクロルピリホスメチル、マラチオンで比較的大きく、フェニトロチオンはこれらに比べて小さかった。また日本そばがいずれの農薬ともに最も消失が少なかったことが分かった。

4) 原料の小麦粉中の農薬含有量の多少は、めんからの溶出の割合にほとんど影響を与えなかった。また、ゆで用水を増加してもめんからの農薬の溶出を促進させるには至らなかった。

文 献

- 1) 長尾精一：“小麦とその加工”（1984）、建帛社。
- 2) 伊藤嘉奈子、山田高司、五島義昭、柘植治人：食品工誌、**38**, 499~506 (1991)。
- 3) 河村葉子、武田明治、内山 充、堺 敬一、石川英樹：食衛誌、**21**, 70~74 (1980)。
- 4) 小西良昌、吉田精作：栄食誌、**40**, 375~380 (1987)。
- 5) 真木俊夫、永山敏広：食品工業、**33**, No. 16, 26~31 (1990)。
- 6) 永山敏広、真木俊夫、観 公子、飯田真美、川合由華、二島太一郎：食衛誌、**30**, 438~443 (1989)。
- 7) 堀 義宏、長南隆夫、佐藤正幸、岡田迪徳：同上 **33**, 144~149 (1992)。
- 8) 柴田茂久、豊島英親、古堂久美子：澱粉科学、**20**, 183~192 (1973)。
- 9) 柴田茂久、豊島英親、古堂久美子：食品工誌、**23**, 175~180 (1976)。
- 10) 柴田茂久、豊島英親、古堂久美子：食総研報、**33**, 18~22 (1978)。
- 11) 後藤真康、加藤誠哉：“残留農薬分析法” p. 104 (1980)、ソフサイエンス社。
- 12) 日本食品工業学会編：“食品分析法”（1982）、光琳。
- 13) 宮尾茂雄、佐藤 匡：東京農試研報、**18**, 97~105 (1985)。